Bolley's Handbuch

der

technisch-chemischen Untersuchungen.

Eine Anleitung

zur

Prüfung und Werthbestimmung

der im gesammten Gewerbswesen oder der Hauswirthschaft vorkommenden und zur chemischen Untersuchung geeigneten Natur- und Kunsterzeugnisse.

Fünfte Auflage

nach Prof. Dr. Emil Kopp's Tode ergänzt und bearbeitet

von

Dr. Carl Stahlschmidt,

Professor der chemischen Technologie und Vorsteher des technischen Laboratoriums am Polytechnicum in Aachen.

Mit 131 Holzschnitten.

Leipzig,

Verlag von Arthur Felix.

1879.

Vorwort zur fünften Auflage.

Bei der Bearbeitung der fünften Auflage des *Bolley*'schen Handbuches der technisch-chemischen Untersuchungen ist, wie bei der vorigen Auflage, der ursprünglich glücklich gewählte Plan des Buches unangetastet geblieben, und zwar durfte dieses umsomehr geschehen, als die freundliche Aufnahme der vierten Auflage gezeigt hat, dass die Eintheilung und Behandlung des in dem Werke niedergelegten Stoffes allgemeinen Beifall gefunden hat. Die in den letzten Jahren gemachten Untersuchungen haben eine Anzahl vorzüglicher Methoden der Prüfung und Werthbestimmung zu Tage gefördert, die es nöthig machten, ältere und weniger genaue Methoden auszumerzen und sie durch neuere, exactere Methoden zu ersetzen. Es war dieses umsomehr geboten, als die heutige Technik auf dem Gebiete der Werth- und Gehaltsbestimmungen genaue Resultate verlangt. Viele Capitel, so unter anderen das Capitel »Prüfung der Brunnenwasser und Bestimmung der einzelnen Bestandtheile darin« ist den heutigen Anforderungen gemäss erweitert, und ebenso ist die technische Untersuchung der Industriegase in die neue Auflage aufgenommen und gebührend berücksichtigt worden. Wichtige und jetzt allgemein benutzte Methoden der specifischen Gewichtsbestimmung, sowie eine Anzahl Tabellen sind dem

Anhange einverleibt worden. Trotzdem ich mich bemüht habe, das in den letzten fünf Jahren erschienene Material so vollständig als möglich dem Buche einzuverleiben, ist der Umfang desselben nicht über Gebühr vergrössert worden, so dass die Freunde und Gönner desselben auch in der neuen Auflage den alten treuen und bewährten Führer und Rathgeber wiedererkennen. Möge daher das Buch den Zweck, den ich im Auge gehabt habe, auch in dieser neuen Bearbeitung erfüllen.

Aachen, August 1879.

C. Stahlschmidt.

Inhaltsverzeichniss.

I. Capitel.

Die bei chemischen Untersuchungen vorzunehmenden Arbeiten und die dazu nothwendigen Geräthschaften.

§ 1. Unter den Mitteln, deren sich die Chemie bedient, um Veränderungen in den Körpern hervorzubringen, d. h. sie aus Verbindungen frei zu machen, sie in andere Zustände zu versetzen, sie in neue Verbindungen zu bringen u. s. w., werden herkömmlich die »auf trocknem Wege« von denjenigen »auf nassem Wege« unterschieden. Das letztere Verfahren besteht in Einwirkungen auf die im aufgelösten Zustande befindlichen Körper, während nach dem erstern dieselben für sich allein, oder gemengt mit andern Stoffen vornehmlich den Wirkungen der Erhitzung ausgesetzt werden. Ebensowohl zur Darstellung einfacher Stoffe oder chemischer Verbindungen, als zur Erkennung derselben, ihrer Abscheidung und Mengebestimmung, mit andern Worten also in der synthetischen wie in der analytischen Chemie dienen Verfahrungsarten, die man in die genannten beiden Hauptgruppen theilen kann; um Wiederholungen von Beschreibungen der Apparate und Manipulationen zu vermeiden, stellen wir hier diejenigen kurz zusammen, die zur Ausführung der im Buche angegebenen Versuche nöthig sind.

Untersuchungen auf trocknem Wege.

§ 2. Werden diese im Kleinen ausgeführt und am häufigsten nur in der Absicht, die Qualität der Stoffe kennen zu lernen, ohne auch auf das Mischungsverhältniss Rücksicht zu nehmen, so sind es:

a) die **Löthrohrversuche**. Diese bestehen darin, dass man mittelst eines gegen eine Gas-, Kerzen- oder Lampenflamme gerichteten, durch das Löthrohr hervorgebrachten Luftstroms diese Flamme verstärkt und auf die Probe des zu prüfenden Stoffes leitet, und gleichzeitig die Er-

scheinungen beobachtet, die sich an dem Stoffe oder an der Flamme (deren Farbe) zeigen.

Diejenige Form des Löthrohrs, welche an der Umbiegung zwischen dem Mundstück und der Ausmündung eine Erweiterung, den sogenannten Windkasten *A* Fig. 1 hat, verdient den Vorzug vor dem einfach gebogenen, vom Mundende bis zur Ausmündung allmählich conisch zulaufenden der Metallarbeiter. Geringere Ermüdung der Wangenmuskeln sichert ein trichterförmiges Bein- oder Hornmundstück *C*, und ist darum dem einfachen Messingrohr *B* oder einer an dieses angekitteten Glasröhre vorzuziehen. Eine durchbohrte Platinspitze *D* verdient wegen geringerer Abnutzung den Vorzug vor der einfachen Durchbohrung des Messings. Die Weite der Oeffnung *D* betrage etwa 0,4 Millimeter.



Fig. 1.

Die **Lampe**, zum Löthrohrgebrauch tauglich, lässt mannichfaltige Abänderungen der Form zu, wesentlich scheint die Dille derselben für den Docht, der am zweckmässigsten bei nicht zu geringer Dicke flach wie der einer Studirlampe und etwa 4—5 Linien breit ist. Anstatt der sehr empfehlenswerthen Berzelius-schen Löthrohrlampe, die aus einem Statif mit beweglichem, messingnem, trogförmigem Oelbehälter besteht, kann eine einfachere aus Messingblech, ähnlich einer niedrigen Küchenlampe mit rectangulärer Dochtdille dienen. Ein zweckmässiges Brennmaterial für diese Lampen ist gereinigtes Rüböl. Es dienen übrigens nicht selten auch Mischungen von Weingeist mit Terpentinöl oder Benzin, oder Kerzenflammen zu Löthrohrversuchen, und zwar sind stärkere, etwa 1 Zoll dicke Unschlittkerzen sehr brauchbar. In Laboratorien, worin sich Gasbrenner befinden, dient mit recht gutem Erfolg die Bunsen'sche Gaslampe Fig. 2. *a* mit einem röhrenförmigen, oben flach gedrückten und schräg abgeschnittenen Aufsatz *b*, der in das Brennrohr eingeschoben wird, aus dessen schlitzförmiger Oeffnung das Gas ausströmt.

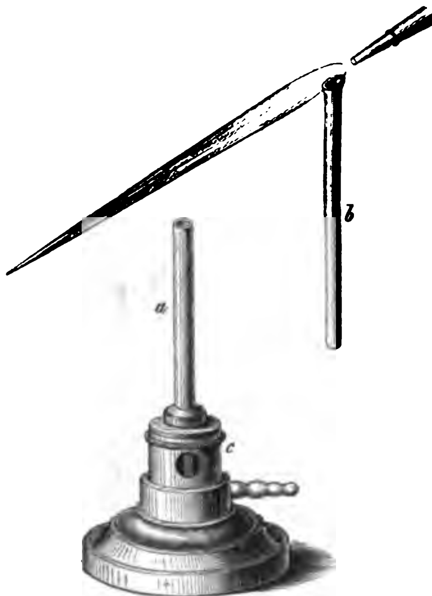


Fig. 2.

Es hat diese Lampe bei ihrem gewöhnlichen Gebrauch zum Heizen

vor andern Constructionen den Vortheil, dass der Luftzutritt, der Menge des ausströmenden Gases entsprechend, durch den beweglichen und mit zwei Oeffnungen versehenen Ring *c*, durch Drehen desselben über das innere, feste und ebenfalls mit zwei gleich grossen Oeffnungen versehene Gehäuse der Lampe, regulirt werden kann.

Ein jetzt vielfach gebrauchtes Löthrohr ist nach dem Prinzip der Bunsen'schen Gebläselampe (Fig. 10 S. 9) eingerichtet. Der Windkasten *A* Fig. 1 ist bei diesem Gaslöthrohr in zwei Theile getheilt, von denen der eine Theil Luft und der andere, durch ein kurzes Ansatzrohr mit Hahn, Gas zugeführt erhält. Das Rohr mit der Spitze *D* besteht aus zwei ineinandergeschachtelten Röhren, von denen die innere mit dem Luftraum und die äussere mit dem Gasraum communizirt. Das Blasen geschieht ebenfalls mit dem Munde wie beim gewöhnlichen Löthrohr.

Das erste Erforderniss beim Löthrohrblasen ist, dass man verstehe, längere Zeit hindurch eine ruhige, starke Flamme auf den Gegenstand zu leiten. Die Löthrohrspitze wird zu dem Ende in horizontaler Richtung in der Ebene des Dochtrandes gehalten und mit völlig aufgeblasenen Wangen und zwar durch die Muskelkraft derselben Luft in das Rohr geblasen. Das Einathmen der Luft geschieht, ohne das Ausblasen zu unterbrechen, durch die Nasenöffnung, und durch eine Gaumenbewegung wird der Mund mit Luft gefüllt erhalten. Es bedarf einiger Uebung, um sich, ohne müde oder athemlos zu werden, die Fertigkeit ruhigen, stetigen Luftausblasens zu erwerben.

Bei längerem, anhaltendem Gebrauche des Löthrohrs kann das Blasen beschwerlich werden: man hat daher Vorrichtungen construirt, welche ermöglichen, ohne Beihülfe menschlicher Lungen eine Löthrohrflamme zu erzeugen. Ein solcher einfacher Apparat, der sehr gute Dienste leistet, ist das Fig. 3 dargestellte Kautschuk-Löthrohrgebläse.

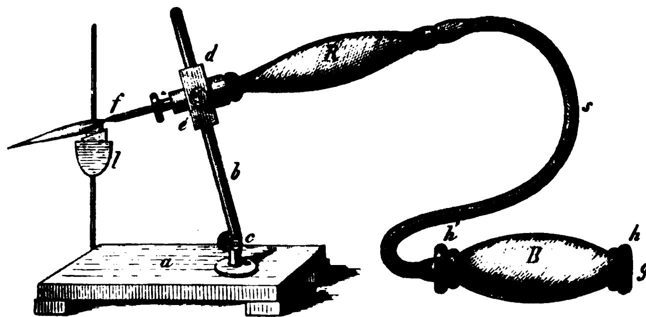


Fig. 3.

Das Brett *a* trägt eine Metallstange *b*, welche durch das Knie *c* nach einer Seite hin drehbar ist. Die eigentliche Löthrohrvorrichtung besteht aus der Löthrohrspitze *f*, dem massiven Metallkörper *d* und dem Wind-

reservoir *R*. Der Metallkörper *d* ist durchbohrt, so dass derselbe an der Stange *b* auf und nieder geschoben werden kann; die Schraube *e* erlaubt, ihn an einem beliebigen Punkte zu befestigen. Der Löthrohrspitze *f* kann dadurch und durch die Kniebeweglichkeit der Stange *b* eine solche Stellung und Neigung gegeben werden, dass der aus *f* kommende Windstrom die Flamme der Löthrohrlampe *l* richtig erfasst. Das Windreservoir *R*, der Schlauch *s* und das Gebläse *B* bestehen im Wesentlichen aus vulkanisirtem Kautschuk. *h* und *h'* sind zwei durchbohrte und mit Ventilen versehene Holzkörper. Indem man das Gebläse *B* in der Mitte mit der Hand umspannt und es abwechselnd zusammendrückt und sich wieder ausdehnen lässt, wird die Luft bei *g* eingesogen und durch den Schlauch *s* in das Windreservoir *R* gepresst. Durch schnelleres oder langsameres Drücken des Gebläses kann man dem aus der Löthrohrspitze entweichenden Luftstrome eine grössere oder geringere Geschwindigkeit, der Löthrohrflamme also eine grössere oder geringere Länge und Intensität geben.

Die Flamme des Löthrohrs äussert zwei verschiedene Wirkungen. Der leuchtende Theil derselben führt die brennbaren Bestandtheile des Leuchtstoffes zum Theil in unverbranntem Zustande; namentlich ist es ausgeschiedener Kohlenstoff (Russ), der den hellleuchtenden Theil der Flamme bildet. In diesem Theile der Flamme haben wir also Erhitzung, ohne dass die äussere Luft (der Sauerstoff) in hinreichender Menge zutritt; denn wäre dies der Fall, so würde der Kohlenstoff nicht im unverbrannten Zustande sich dort befinden. Man nennt diesen Theil der Flamme die »innere« oder »Reductionsflamme«, weil die noch unverbrannten Bestandtheile gemeinschaftlich mit der Hitze reducirende Wirkung üben, das ist: sauerstoffhaltigen Körpern den Sauerstoff entziehen. Dagegen ist die äusserste Spitze der Flamme sehr heiss, und dort, wo die Luft vollständig zutreten kann, ist die vollkommenste Verbrennung erfolgt; ein in diesen Theil gehaltener Körper wird also bei Luftzutritt erhitzt, er ist den Bedingungen, Sauerstoff aufzunehmen, ausgesetzt; dieser Theil der Flamme heisst die »äussere« oder »Oxydationsflamme«.

Um eine gute Oxydationsflamme zu erhalten, wird die Spitze des Löthrohrs bis zur Hälfte der ruhig brennenden Flamme hineingebracht und dann etwas stärker geblasen. Es wird dadurch auch die äussere Luft durch den gepressten innern Luftstrom mitgerissen und die brennbaren Gase mit einem Ueberschuss von Sauerstoff vermischt. Die ganze Flamme ist wenig leuchtend.

Zur Hervorbringung der Reductionsflamme bleibt die Spitze des Löthrohrs ausserhalb derselben und es wird schwächer geblasen. Der weniger gepresste Luftstrom reisst wenig äussere atmosphärische Luft mit sich in die Flamme. Die brennbaren Gase werden so zu sagen nur vorwärts und in die Länge geschoben, ohne sich bedeutend mit Sauerstoff zu

mischen und es bleibt also auch die Flamme kohlehaltig, leuchtend und reducirend.

Je nach der Natur des zu prüfenden Körpers oder dem Versuche, dem man ihn unterwerfen will, hat man die Unterlage zu wählen, auf der er der Flamme ausgesetzt werden soll.

Man hat da 1) **Holzkohle,** die gut ausgeglüht und womöglich von Fichtenholz sein soll. Ein längliches parallelepipedisches Stück wird an einem Ende auf einer ihrer zu den Jahresringen möglichst senkrechten Flächen mit einem Grübchen für die Probe versehen. Sie dient für Reductionen als Unterlage oder auch sonst wo die reducirende Wirkung des Kohlenstoffs den Versuch nicht stört.

2) **Platinblech** oder **Platinlöffel:** Ein blankes Stückchen dünnes Platinblech, flach, oder am vorderen Theile zu einer Art Löffel vertieft und in einer Zange zu halten, für Versuche, wo die Substanz geschmolzen werden soll, ohne mit Kohle in Berührung kommen zu dürfen, die Stelle eines kleinen Tiegels versehend; — ist auch oft ohne Löthrohrflamme als Unterlage einer Substanz, die nur über der Weingeistlampe erhitzt werden soll, zu gebrauchen.

3) **Platindraht.** Ein dünner Draht, an den Enden zu einem Oehr gebogen, für schmelzende Substanzen, die leicht daran haften; nach gemachtem Gebrauch jedesmal sorgfältig zu reinigen.

4) **Zange.** Die zweckmässigste Art ist diejenige (Fig. 4), deren eines Ende mit Platinspitzen versehen und so beschaffen ist, dass sie im ruhenden Zustande geschlossen und durch Druck auf zwei Knöpfchen in einiger Entfernung von der Spitze geöffnet wird. Für feine Splitter, die auf ihre Schmelzbarkeit etc. geprüft werden sollen, ist dieselbe vorzüglich geeignet.


Fig. 4.

5) **Offene Glasröhren,** um die Flüchtigkeit und damit zusammenhängende Eigenschaften gewisser Substanzen bei stattfindendem Luftstrom zu prüfen. Diese werden etwas geneigt über die Flamme, hier oft am besten einer Weingeistlampe, ohne Mithülfe des Löthrohrs, gehalten, so dass die Substanz gerade in die heisse Stelle zu liegen kommt, während durch das schräg gehaltene Rohr Luft strömt.


Fig. 5.

Um das Abrutschen der Substanz zu verhindern, ist es zweckmässig, das Rohr an einem Ende zu biegen, wie Fig. 5 zeigt.

6) **Glaskölbchen,** oder sogenannte Reagircylinderchen, aus unten zugeblasenen, nicht zu dickwandigen Glasröhren bestehend, wie man sie auch bei Versuchen auf nassem Wege (s. unten § 4) vielfach nöthig hat. Auch dazu wird oft nur die Weingeistlampe oder Gasflamme ohne Löth-

rohr als Heizungsmittel gebraucht. Die Röhren sind vor dem Gebrauch gut auszutrocknen.

Die Erscheinungen, welche sich bei Löthrohrversuchen ergeben und auf welche man zu achten hat, lassen sich in folgende Gruppen zusammenfassen.

1) Flüchtigkeit durch Erhitzung. Auf diese Eigenschaft wird geprüft *a*) im Glaskölbchen (bei beschränktem Luftzutritt); oder *b*) im offenen Glasrohr (bei ungehemmtem Luftzutritt); die Farbe, der Geruch, die übrigen physikalischen Eigenschaften der flüchtig gewordenen Substanz oder des flüchtigen Theils derselben sind hier zu beachten: Wassertröpfchen, Metallspiegel, Rauch etc.; *c*) auf Kohle, wobei der Rauch, der sich ergiebt, oder der Anflug oder »Beschlag«, der sich auf die Kohle rings um die Probe niederlegt, zu beachten ist; *d*) auf Platinblech, wo leicht beobachtet werden kann, ob die zu prüfende Substanz ganz oder nur zum Theil flüchtig ist.

2) Schmelzbarkeit in der Platinzange zu prüfen, bei schwer schmelzbaren Stoffen mit möglichst dünnen Splittern.

3) Auflöslichkeit in den sogenannten Flüssen, Borax, Phosphorsalz, Soda, wird am häufigsten am Oehr des Platindrahtes geprüft und beobachtet, ob die Probe durchsichtig, wie sie gefärbt ist, ob Aufbrausen beim Erhitzen stattfindet etc.

4) Einwirkung des erhitzten Körpers auf die Flamme; einige Körper in der Zange an dem Drahte auf der Kohle oder auf dem Blech, der Löthrohrflamme dargeboten, färben den über sie hinweggehenden Theil der Flamme so charakteristisch, dass sie aus diesem Verhalten erkannt werden können.

5) Veränderungen in der Zusammensetzung der Substanz. Diese sind verschiedener Art. *a*) In der äussern Flamme wird der zu prüfende Stoff entweder ganz oder zum Theil oxydirt, was sich an der Veränderung seiner Farbe, die er für sich annimmt oder einem der genannten Flüsse ertheilt, oder auch durch Flüchtigwerden desselben oder eines Theils zeigt, wenn das Oxydationsproduct flüchtig ist; *b*) in der innern Flamme werden viele Sauerstoffverbindungen reducirt. Dies wird mit Metalloxyden und Salzen, am häufigsten in Verbindung mit Flussmitteln, namentlich Soda, vorgenommen, weil die Reduction sowohl als das Schmelzen des Metalls zu Körnern oder Flimmern besser vor sich geht und in diesem Zustande die Erkennung leichter ist. Bei Proben auf der Kohle ist oft nöthig, den Theil der Kohle, in welchen das Flussmittel sich eingezogen, nach dem Versuche loszuschaben, ihn in einem kleinen Mörser zu zerreiben, Wasser zuzusetzen, um die leichteren Kohlentheilchen wegzuschlämmen und den Bodensatz im Mörser auf die Beschaffenheit der Metallflimmer zu untersuchen.

Die vorstehenden Erscheinungen lassen sich auch in der nicht leuchtenden Flamme eines mit drehbarem Ring versehenen Bunsen'schen Bren-

ners hervorbringen, wenn eine sehr kleine Menge der Substanz an einem feinen Platindrahte den verschiedenen Theilen der Flamme dargeboten wird. In Fig. 6 stellt *k* den oberen Theil der Brennerhülse mit dem eisernen Schornstein *h* dar. *a* ist der obere, *e* der untere Oxydationsraum. *b* der durch theilweises Schliessen der Luftlöcher erzeugte und an der Spitze leuchtende obere und *f* der untere Reductionsraum, und *d* der Schmelzraum mit der höchsten Temperatur.

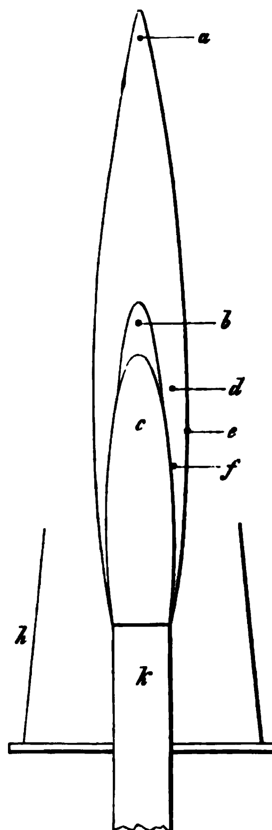


Fig. 6.

Bei den Reductionsversuchen wird die gut getrocknete Probe mit Soda und Russ oder Kohlenpulver gemengt, oder mit einer kleinen Menge Natrium oder Magnesium versetzt in einem dünnen Glasröhrchen sehr stark erhitzt und der sich an den kälteren Stellen bildende Beschlag auf Arsen, Phosphor, Schwefel und Quecksilber geprüft. Andere Verbindungen, oder eine neue Probe erhitzt man an der, in geschmolzenes kohlensaures Natron getauchten und darauf verkohlten Spitze eines Streichhölzchens, zuerst in dem unteren Oxydationsraume *e* zum Schmelzen, bringt sie hierauf in den Reductionsraum *f* und untersucht alsdann das entstandene Reductionsproduct.

b) Es sind zu Versuchen in grösserem Maassstab auf trocknem Wege ferner zuweilen nöthig:

Tiegel. Man hat deren aus Platin, Porzellan, feuerfestem Thon mit Sand gemengt (Hessische) oder mit Graphit gemengt (Passauer). Zu analytischen Versuchen und den dabei vorkommenden Zerlegungen durch Hitze, Schmelzungen, Zerstörung organischer Substanzen, Austreiben von Wasser u. s. w., dienen am häufigsten Platin- oder Porzellantiegel. Die Platintiegel müssen vor unmittelbarer Berührung mit Kohle (weil sie von der Asche angegriffen werden) behütet und, falls sie in Kohlenfeuer dienen sollen, in Thontiegel gestellt werden. An der Stelle der Platintiegel dienen oft flachere Gefässe, Schälchen von Platin. Diese Geräthschaften sind allzubekannt, als dass ihre Beschreibung oder Gebrauchsanweisung nöthig wäre.

Ofen für kleine Kohlenfeuer, um Tiegel einzusetzen. Sie sind im

Handel zu haben aus Thonmasse, oder Eisenblech innen mit Thon gefüttert, in den verschiedensten Grössen und Formen.

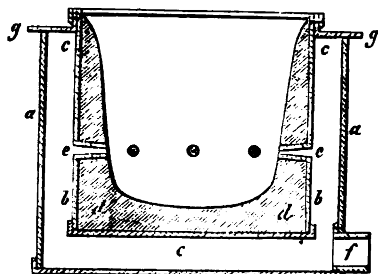


Fig. 7.

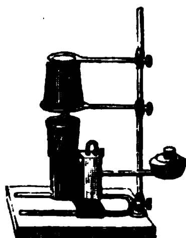
Um höhere Temperatur hervorzubringen, ist Sefström's Gebläseofen sehr beliebt. Dieser Ofen ist in Fig. 7 abgebildet. Er besteht aus zwei Eisenblechcylindern *b b* und *a a*, bei *f* tritt der Wind in den Zwischenraum zwischen beiden und durch die in dem feuerfesten Thonfutter *d* gelassenen acht Formen *e* in den eigentlichen Heizraum. Ein Ring kann auf die Platte aufgesetzt werden, um darauf Kohlen anzuhäufen. Der Tiegel wird selbstverständlich in die Mitte des inneren Raumes auf eine feuerfeste Unterlage, von 7—10 cm. Höhe, gestellt.

Der gewöhnlich benutzte Ofen hat folgende Dimensionen: Seine lichte Weite beträgt 24 cm., seine lichte Höhe 37 cm., er hat neun Formen von je 1,2 cm. Durchmesser, deren Centrum 14 cm. über dem Boden liegt. Das Zuführungsrohr für den Wind hat 3,2 cm. Durchmesser.

Der Sefström'sche Ofen wurde in Schweden erfunden, wo er besonders zum Eisenerzprobiren benutzt wird.

Bei den Gebläseöfen von Deville und Welch tritt der Wind aus der unter dem Ofen liegenden Windkammer, welche von dem eigentlichen Schmelzraume durch eine mit Löchern versehene schmiedeeiserne Scheibe getrennt ist, durch diese Oeffnungen ein. Die erzeugte Temperatur in diesen Oefen ist so bedeutend, dass mit Leichtigkeit Schmiedeeisen in Fluss gebracht werden kann.

Dort, wo Leuchtgas zur Verfügung steht, kann der Ofen von Perrot, welcher wohl in jedem modernen Laboratorium jetzt eingeführt ist, als ein sehr zweckmässiger und bequemer Apparat empfohlen werden. — Die Heizung desselben geschieht durch eine Combination Bunsen'scher Brenner, die derartig mit einander verbunden sind, dass ihre Flammen ein Bündel bilden, ohne zusammenzufliessen.


Fig. 8.

Für Schmelzungen in Platin- und Porzellantiegeln hat Hempel einen kleinen Gasofen aus Thoncylindern und Eisenblechen zusammengesetzt, der als ein Perrot'scher Ofen im Kleinen betrachtet werden kann, und der gestattet, alle Aufschlüsse und Glühungen, die der Analytiker nöthig hat, mit einem einzigen Bunsen'schen Brenner auszuführen.

Lampen. Neben der Löthrohrlampe eine Weingeistlampe aus Glas oder Blech mit gewöhnlichem Docht, und für Her-

vorbringung stärkerer Hitzegrade die Weingeistlampe mit Argand'schem Brenner, d. h. rundem, hohlem Docht, die in verschiedenen Constructionen nach Berzelius (Fig. 8), Deville u. s. w. vorkommt. Der Bunsen'sche Brenner (oben Fig. 2. *a*) auf passendem Statif (Fig. 9) ist die jetzt gebräuchlichste Gaslampe zu chemischen Versuchen. Zu stärkeren Hitzegraden kann die Leuchtgasgebläselampe von Bunsen dienen, Fig. 10. Das Rohr *a* besteht aus zwei ineinander gesteckten Hülsen, wovon die eine innere mit dem Rohre *b*, das für Luftzufuhr bestimmt ist, die andere äussere mit der Röhre *c* und der Gasleitung durch eine Kautschukröhre in Verbindung steht. Der Luftstrom wird durch einen Blasebalg, z. B. den Blasebalg eines Glasbläsertisches hervorgebracht und bildet den Kern des Gasstromes.

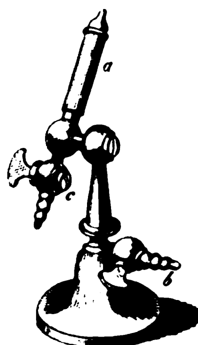


Fig. 10.

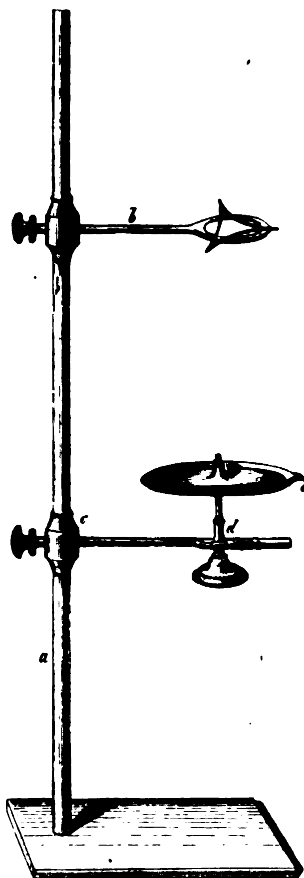
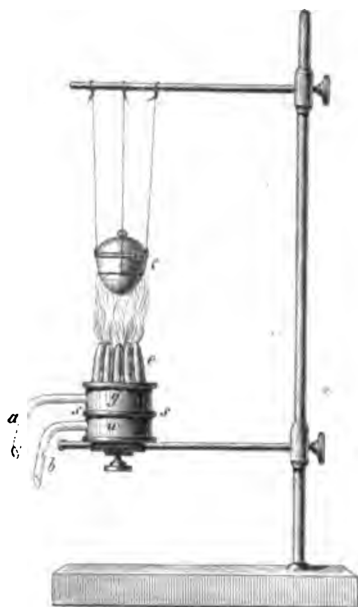


Fig. 9.


Fig. 11.

Um höhere Temperaturen, als mit dem Bunsen'schen Gasgebläse erreicht werden können, zu erzielen, hat man andere Apparate construirt, von denen die Sonnenschein'sche Gebläsevorrichtung mit Vortheil angewandt wird, die in Fig. 11 dargestellt ist. Ein cylindrisches Gefäss

wird durch eine Scheidewand *ss* in zwei gleich grosse Räume getheilt, in *w* den Windraum und *g* den Gasraum. Auf dem cylindrischen Gefäss befinden sich 5 bis 10 im Kreise stehende Löthrohrspitzen *e* angebracht, jede die Construction eines Argand'schen Gasbrenners oder der Bunsenschen Leuchtgasgebläse-Lampe, Fig. 10, besitzend (jede Spitze ist also mit doppelter Wandung versehen). Die inneren Röhren der Spitzen reichen bis in den Windraum *w*, die äusseren nur bis in den Gasraum *g*. Lässt man nun in den Raum *g* durch die Röhre *a* Leuchtgas eintreten und bläst mittels eines Gebläses Luft durch *b* nach *w*, so erhält man bei Entzündung des Gases 5 bis 10 concentrische Löthrohrflammen, durch welche der Tiegel *c* bis zum Weissglühen erhitzt wird.

Als Zubehör zu Versuchen mit Tiegeln und Feuer sind die Zangen, die Träger für die Tiegel oder Schalen, Rührstäbe u. s. w. zu nennen.

c) **Die Proben** mit **Capelle** und **Muffel** für Bestimmung des Feingehaltes von Gold- und Silberlegirungen sind ebenfalls solche auf trocknem Wege. Dazu gehört der sogenannte Probirofen oder Muffelofen aus Eisenblech, mit Thon ausgeschlagen. Derselbe ist gewöhnlich viereckig und hat eine pyramidenförmige Kuppel, auf der ein leicht abzuhebendes senkrechtes Rauchrohr steht. In einiger Entfernung über dem Roste sind andere horizontale Eisenstäbe im Ofen angebracht, auf welche die Muffel zu stehen kommt. Sowohl zwischen dem Rost und der Muffelebene, als über dieser, ist der Ofen mit mehreren Eisenblechschiebern versehen, um den Zug reguliren zu können. Die Muffel (Fig. 12) ist ein halbcylindrisches, backofenähnliches Gewölbe von Thon oder Eisen, gewöhnlich etwa $^1/_2$—1 Fuss lang und einige Zoll hoch, dessen hintere Seite verschlossen, dessen vordere offen, aber mit einem Schieber (am Ofen angebracht) verschliessbar ist. Dieselbe wird so in den Ofen gestellt, dass die vordere Oeffnung in die Ebene der einen senkrechten Ofenwand fällt. Vor der Muffel sind in der Höhe des Bodens derselben einige horizontale Stäbe am Ofen angebracht, um ein Blech darauf legen zu können, das gleichsam die Verlängerung des Muffelbodens nach aussen ist.



Fig. 12.

Die Metallprobe wird, auf die Capelle gelegt, in die Muffel geschoben. Die Capelle ist ein Schälchen, das aus einem schwach befeuchteten Gemenge von Knochenasche und feiner Holzasche durch Pressen mittelst der sogenannten Nonne, einer ringähnlichen gedrehten Messingform, und dem Mönch, einem Messingstempel, erzeugt wird. Die Form wird mit dem Aschengemenge gefüllt, der unten halbkugelig geformte Stempel aufgesetzt und mit einigen Hammerschlägen dem Pulver Zusammenhang gegeben.

Für andere Operationen kann der Muffelofen ebenfalls gebraucht werden, z. B. für Schmelzungen, Röstungen u. s. w., in welchem Falle flache Thonschalen »Röstscherben«, »Teste«, um die Substanz aufzunehmen, dienen.

Die Untersuchungen auf nassem Wege.

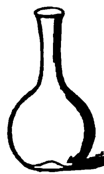
§ 3. Dieselben zerfallen

I. in **die Arbeiten, um die zu prüfenden Substanzen aufzulösen.** In vielen Fällen, zu Prüfungen auf trocknem wie auf nassem Wege, muss das erste Geschäft ein sorgfältiges Vertheilen der Substanz in feinste Pulverform sein. Dazu dienen Stahlmörser, Achatreibschalen und Porzellanreibschalen; erstere bedarf man nur für harte Mineralien, letztere sind bekannt genug. Zuweilen ist das Schlämmen des Pulvers nöthig; wo und wie es zu geschehen hat, findet sich in den betreffenden Capiteln.

Die Lösungsmittel sind *a*) solche, welche die chemische Natur des Stoffes nicht ändern, also nur die an und für sich löslichen Körper aufnehmen, und *b*) solche, welche den zu prüfenden Körper in löslichen Zustand überführen infolge einer vorangegangenen, durch das Lösungsmittel bewirkten chemischen Veränderung.

Es sind vorzugsweise zu nennen Wasser und Weingeist, unter den Säuren Salzsäure, Salpetersäure, ein Gemisch beider das Königswasser, Schwefelsäure, Essigsäure, und endlich alkalische Lösungsmittel, Aetzkali oder statt dessen Aetznatron, Aetzammoniak. Alle diese Flüssigkeiten sind näher betrachtet in dem II. Capitel: Reagentien.

Die Art und Weise, wie Lösungen in denselben bewirkt werden, ist verschieden, nämlich dies geschieht entweder ohne Erwärmung oder mit gleichzeitiger Anwendung von Hitze. Die Gefässe, worin gewöhnlich die Auflösungen, namentlich mit heissen Flüssigkeiten bewirkt werden, sind:


Fig. 13.

1) Porzellanschalen, hinlänglich bekannt.

2) Kochflaschen, möglichst dünnwandig, um leichter die Hitze zu ertragen (Fig. 13).

3) Probecylinder, etwa 6 Zoll lange, 3—5 Linien weite Röhren (Fig. 14) von weissem Glase, und in dem unteren mit dem Glasblasetisch zugeschmolzenen Theile des Röhrchens möglichst langsam wieder abgekühlt, dass sie Erhitzung und Abkühlung leicht ertragen.

Man wählt mit Rücksicht auf die zu Gebote stehende Menge und Natur des zu lösenden Körpers das eine oder andere dieser Gefässe zur Lösung. Bei Versuchen im kleinern Maassstabe bedient man sich zum Erhitzen gewöhnlich der kleinen Weingeistlampe.

Einige Substanzen widerstehen den genannten Lösungsmitteln und müssen »aufgeschlossen« werden; die Fälle, wo dies zu technischen Zwecken zu geschehen hat, sind nicht häufig. Im III. Capitel, das den systematischen Gang der qualitativen Analyse behandelt, wird die Anleitung dazu gegeben werden.

II. **Weitere Arbeiten sind das Zusammenbringen der Substanz mit den**

sogenannten Reagentien, Beobachtung ihrer Einwirkung und Benutzung der hervorgebrachten Veränderungen zu weiteren Operationen.

Man will die Veränderungen, welche in einem Körper (oder der Lösung desselben) durch Zufügen anderer Reagentien und deren chemischer Einwirkung hervorgebracht werden, in doppelter Weise benutzen: 1) um nur zu erkennen, aus was der Körper zusammengesetzt ist, den man untersucht; 2) um zu erfahren, aus wie viel der einzelnen Bestandtheile, die man darin gefunden hat, er bestehe. Beide Zwecke sind Aufgabe der analytischen Chemie, und deren Arbeiten zerfallen demgemäss in qualitative und quantitative. Bei Untersuchungen, wo sowohl die Zusammensetzung des fraglichen Körpers, als die Mengeverhältnisse der ihn zusammensetzenden Stoffe unbekannt sind, geht die qualitative Analyse der quantitativen voraus.

§ 4. Zu **qualitativen Untersuchungen**, um die Einwirkungen der Reagentien auf die zu prüfenden Körper zu erkennen, dienen, falls es zweckmässig erscheint, grössere Mengen von Flüssigkeiten der Untersuchung zu unterwerfen, Kelch- oder Stengelgläser, oder bei geringen Mengen, und wenn man die Flüssigkeit kochen muss, die Reagenscylinder, wie sie oben zu Auflösungen angegeben wurden und deren man mehrere, etwa 12, auf einem passenden Gestell zusammengestellt hat (Fig. 14), oder wenn nur ganz geringe Mengen des zu prüfenden Stoffes vorhanden sind: Uhrgläser.



Fig. 14.

Die Einwirkungen, die man beim Zusammengiessen der Flüssigkeiten — der zu prüfenden und des Reagens — zu beobachten hat, sind:

1) **Aufbrausen**, eine durch aufsteigende Gasperlen sich zeigende Gasentwicklung.

2) **Farbenveränderungen.**

3) **Niederschläge**, Trübungen oder vollständige Abscheidungen fester Körper, die durch ihre Farbe und sonstiges Aussehen (sie sind flockig, körnig, molkig u. s. w.) oder durch ihre Wiederlöslichkeit in andern zugesetzten Reagentien charakteristisch sind und Andeutungen über die zu prüfenden Körper geben.

Einige wenige weitere Geräthe und Operationen, die sich bei qualitativen Proben nöthig erweisen, Filtration z. B., werden im Nachstehenden besprochen.

§ 5. Bei **quantitativen Prüfungen** sind der Hauptsache nach zwei Methoden zu unterscheiden: die Gewichts- und die Volumanalyse. Bei der erstern geschehen die Mengebestimmungen durch Ausscheiden und Abwägen des Stoffes, und zwar entweder in dem Zustande, wie er

in der zu prüfenden Verbindung wirklich vorhanden ist, oder in einem veränderten, so dass aus der bekannten Zusammensetzung des ausgeschiedenen Körpers auf das Gewicht des Gesuchten durch Rechnung geschlossen werden kann. Solche Abscheidungen werden bewirkt durch Hervorbringen verschiedener Aggregatzustände der von einander zu trennenden Körper, und zwar werden: 1) gasförmige von festen und tropfbaren getrennt; 2) feste von flüssigen.

Zum ersteren Zweck dient die Destillation, d. h. die Verflüchtigung eines Stoffes durch Hitze, und bei einigen Wiederverdichten und Sammeln desselben in einem kalt gehaltenen Theile des Apparates. Bei andern bleibt der verflüchtigte Stoff gasförmig und wird seinem Volumen nach bestimmt, ein bei technischen Untersuchungen seltener Fall. Zu im Kleinen ausgeführten Destillationen ist die gewöhnlichste Vorrichtung



Fig. 15.

eine Glasretorte und Vorlage (Fig. 15). Die Retorte *a* (mit oder ohne Tubulus —.das ist die Oeffnung für einen Glaspfropfen *b*) wird über Lampen- oder Kohlenfeuer (oftmals zum Schutz gegen Zerbrechen auf einem Drahtnetz ruhend, dass die Flamme der Lampe das Glas nicht unmittelbar berühren kann, oder in ein eisernes Gefäss eingesetzt, so dass ein Zwischenraum zwischen dem äussern eisernen Gefäss und der Retorte bleibt, der mit trocknem Sand angefüllt wird — im Sandbad) erhitzt, die Vorlage *c* (durch Einhüllen in Papier oder feuchtes Tuch und Nachtröpfeln von Wasser auf ihre äussere Wand, oder Einlegen in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schüssel) abgekühlt.

Wenn mit diesen einfachern Mitteln die Abkühlung nicht vollständig genug erreicht werden kann, so dass Verlust von noch gasförmig gebliebenen Theilen zu befürchten ist, so wird zwischen Retorte und Vorlage

ein Kühlrohr (Fig. 16) angebracht. Das ist ein mehrere Fuss langes Glasrohr, das in einer mindestens um das Doppelte weiteren, aber etwas kürzeren Blech- oder Glasröhre steckt, in welche kaltes Wasser gefüllt wird, das immer erneuert werden kann. Die Röhren sind durch

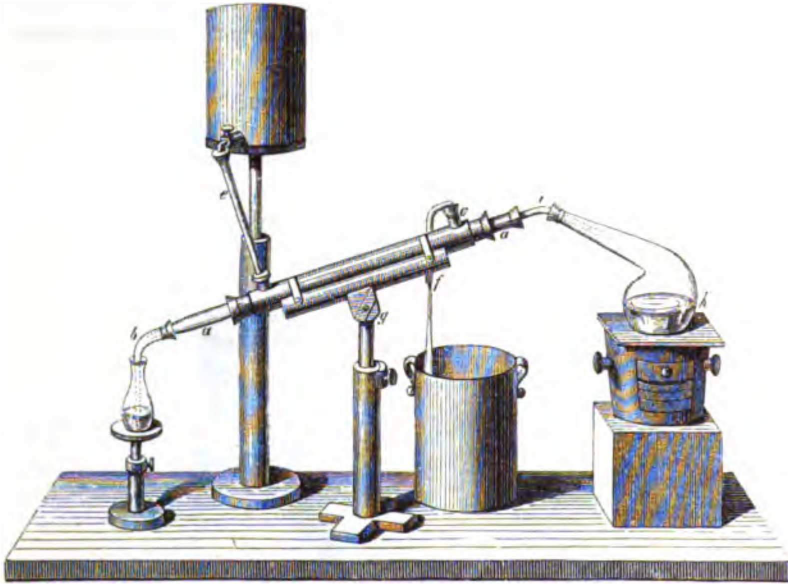


Fig. 16.

Korke verbunden, und die Retorte ist zuweilen durch eine Kochflasche oder einen runden Glaskolben ersetzt (Fig. 17).

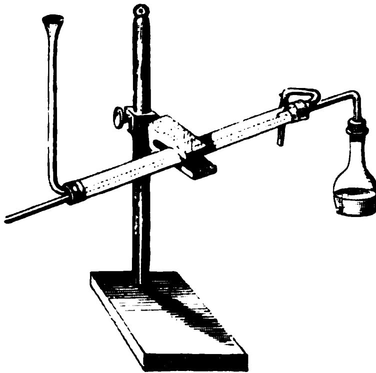


Fig. 17.

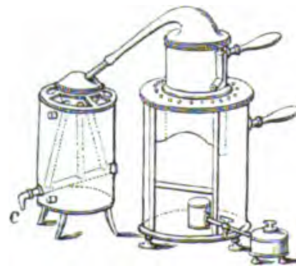


Fig. 18.

Zu Versuchen in grösserem Maassstabe dient anstatt eines gläsernen Apparates, wenn die chemischen Eigenschaften der zu prüfenden Sub-

stanzen es gestatten, eine zinnerne Blase mit Helm und Kühlgeräthe, an welchem Apparat eine beliebige Vorlage angebracht werden kann.

Fig. 18 stellt einen solchen Apparat, für Weingeistfeuerung eingerichtet, dar, der zu den Destillationen behufs der chemischen Untersuchungen vollkommen ausreicht. Es ist oft entweder das Gewicht des Retortenrückstandes oder häufiger des verflüchtigten Stoffes näher zu untersuchen, abzuwägen etc., worüber bei den einzelnen vorkommenden Fällen Anleitung zu suchen ist.

Wo nicht das verflüchtigte Product aufgefangen, sondern nur entfernt werden soll, dienen offene Gefässe (Schalen), und die Operation heisst Abdampfen. Dazu dient freies Kohlenfeuer, Weingeistflamme oder Gasflamme, wo man sie zur Verfügung hat, oder das Wasserbad (ein Gefäss mit kochend erhaltenem Wasser, dessen Dämpfe erhitzend wirken, und das in verschiedenster Form überall da angebracht wird, wo man Hitzegrade über 100⁰ Cels. vermeiden muss), oder das Sandbad (in einer Schüssel oder auf einem flachen Gefäss befindlicher grober Sand, der die Wärme des darunter befindlichen Feuers aufnimmt und vertheilt), selten Oelbad, Metallbäder u. s. w.

Um starre Körper von tropfbaren zu scheiden, wird für die grösste Zahl der Fälle Filtration angewandt.

Es sind dazu nöthig 1) **Glastrichter**; diese sollen einen Winkel von 60^0 haben und mit einer überall gleich weiten Röhre versehen sein. Die zu analytisch chemischen Arbeiten gebrauchten Trichter überschreiten gewöhnlich nicht den Inhalt von 60^{cc} Wasser; ein Inhalt von 30^{cc} ist der gebräuchlichste.

2) Die **Filter** werden aus weissem, ungeleimtem Papier, das beim Verbrennen nur wenig Asche hinterlassen darf und, ohne zu schwach zu sein, Flüssigkeit schnell durchlässt, gefertigt. Man unterscheidet glatte, die auf der conischen Trichterwand überall aufliegen, und Faltenfilter, die, im Zickzack gebildet, die Trichterwand nur mit den äussern Winkeln berühren. In beiden Fällen darf der Papierrand nicht über den Trichter hervorstehen, so dass man denselben mit einer Glasplatte bedecken kann. Wenn bei einer quantitativen Untersuchung, wo zuweilen das Filter sammt Inhalt im Platintiegel bis zur Verbrennung des erstern erhitzt wird, das Gewicht seiner Asche zu erfahren nöthig ist, um es von dem Gewicht des Ganzen abziehen zu können, so macht man aus dem gleichen Papier mehrere gleich grosse Filter, verbrennt dieselben in einem Tiegel von Platin und bestimmt das Gewicht der Asche. Um Filter von möglichst gleicher Grösse schneiden zu können, dienen Schablonen von Weissblech in der Form von Viertelskreisbogen mit wandartiger Aufbiegung der geraden den Radien entsprechenden Ränder. Deren hat man mehrere von der Höhe der gewünschten Filter. Das Papier, doppelt zusammengelegt, kommt mit der rechtwinkeligen Ecke in die dem Kreismittelpunkt entsprechende Ecke der Schablone zu liegen, und der Rand wird mit einer

scharfen Scheere abgeschnitten, so dass das entfaltetete Blatt kreisrund erscheint.

Um ein rascheres Filtriren zu ermöglichen, wendet man jetzt allgemein die zuerst von Bunsen angegebenen Wasserluftpumpen an, welche in mannichfacher Abänderung und in der einfachsten Construction von jeder Apparatenhandlung bezogen werden können, und welche gestatten, die Filtration im luftverdünnten Raume auszuführen. — Zum Auffangen des Filtrats wendet man dabei den in Fig. 19 abgebildeten Filtrirkolben an, welcher oben mit einer durchlöcherten Kautschukkappe, zur Aufnahme des Trichters bestimmt, geschlossen ist und das Seitenrohr *a* erhält, welches mit der Luftpumpe verbunden wird. Sollen geringe Mengen Flüssigkeit schnell abgesaugt werden, so hängt man in den Kolben ein Reagensglas (punktirt angegeben) und fängt darin dieselbe auf.

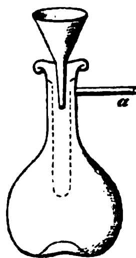
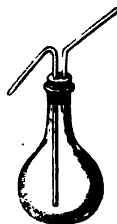


Fig. 19.

In einigen Fällen bedient man sich zur Filtration statt der Papierfilter solcher von Asbest oder Glaswolle.

Ist die Flüssigkeit sammt dem festen Körper, von dem sie geschieden werden soll, auf das Filtrum gebracht und erstere durchgelaufen, so ist nöthig, alle in dem Papier oder den festen Theilen noch anhängende Flüssigkeitstheilchen durch Nachwaschen zu entfernen. Dazu dient die sogenannte Spritzflasche mit doppelt durchbohrtem Kork und zwei Glasröhren, wie Fig. 20 deutlich macht. Beim Gebrauch wird am stumpfwinklig gebogenen Rohr Luft eingeblasen und das Wasser wird dadurch in einem dünnen Strahl zu der andern spitz ausgezogenen Röhre mit feiner Oeffnung ausgetrieben. Der Wasserstrahl wird am Rande des Filters ringsum geführt, und die abtropfende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit untersucht, ob sie nichts anderes mehr als Wasser enthält. Dies geschieht durch Fallenlassen eines Tropfens aus dem Trichter auf ein blankes Platinblech, auf welchem nach dem Erhitzen kein Rückstand bleiben darf. Oder wenn der in Auflösung befindliche Körper, den man durch Auswaschen entfernen will, ein flüchtiger ist, so wird zu einigen Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, die man in ein Proberöhrchen fallen lässt, ein geeignetes Reagens gesetzt, wodurch man die Gegenwart oder Abwesenheit fraglichen Stoffes in der Lösung erfährt.


Fig. 20.

Ist die Arbeit des Auswaschens oder Aussüssens beendigt, so ist, falls das Gewicht des Filterinhalts bestimmt werden soll, nothwendig, dieses auszutrocknen.

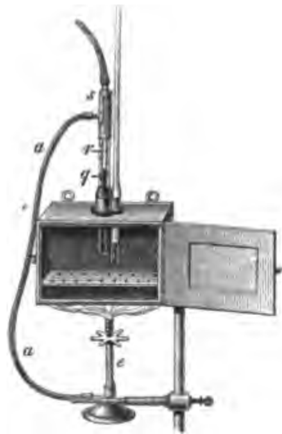
Die **Abwägung** geschieht entweder mit dem nur gut ausgetrockneten Filter und Inhalt (wobei das Filtergewicht abzuziehen) oder nach

Zerstören des Filters mit dem geglühten Inhalt, worüber die Vorschriften in den einzelnen Fällen gegeben sind.

Im erstern Falle bedarf man eines Apparates, um die Austrocknung vollkommen und sicher vorzunehmen. Die Erwärmung, die dazu nöthig ist, steigt in den meisten Fällen nie über die Kochhitze des Wassers. Ein von kochendem Wasser umgebenes Metallgefäss ist deshalb zu genanntem Zweck ganz passend. Das Luftwasserbad oder der Trockenkasten (Fig. 21), aus 2 in einander geschobenen, $^1/_2$ Zoll Zwischenraum zwischen sich lassenden, gegen die Thürseite durch einen Kranz mit Hartloth verbundenen Kupferkästen, in deren Zwischenraum Wasser, durch Aufsetzen des Ganzen über ein Feuer, zum Kochen gebracht wird, während der zu trocknende Körper in den innern Kasten zu liegen kommt, ist ein gewöhnliches Geräthe zu dem Zweck solcher Austrocknungen. Man hat Sorge zu tragen, dass der Zwischenraum immer mit Wasser (durch die oben angebrachte Oeffnung einzufüllen) versehen bleibe. Auch kann zur Hervorbringung höherer Temperatur in den Zwischenraum zwischen dem äussern und innern Kasten Oel eingefüllt werden; in diesem Falle versäume man nicht, in die an der obern Ecke befindliche Oeffnung ein Thermometer einzustecken, um die Temperatur beobachten zu können. Anstatt dieser Einrichtung lässt sich auch ein ähnlich geformter, aus etwas starkem Blech gefertigter, nicht doppelwandiger Kupferkasten, das sogenannte Luftbad gebrauchen, den man über eine schwache Gas- oder Weingeistlampe stellt und mit einem Thermometer versieht. Etwa 1 Zoll über dem Boden desselben befindet sich ein siebartiger Zwischenboden, auf den die auszutrocknenden Gegenstände in Schalen befindlich gestellt werden. Man hat darauf zu achten, den auszutrocknenden Körper öfter herauszunehmen und so oft auf die Waage zu bringen, bis man sich überzeugt hat, dass er nicht mehr an Gewicht abnimmt.


Fig. 21.

Zur Erzielung constanter Temperaturen wurde ein Regulator von Kemp construirt, den Bunsen verbesserte und dessen Beschreibung, sowie Abbildung, wir folgen lassen. (Fig. 22.)


Fig. 22.

Derselbe hat den Zweck, bei den Apparaten zum Trocknen, überhaupt bei allen Vorrichtungen, welche mit Leuchtgas erwärmt werden, eine beliebige, genau gleichmässige Temperatur hervorzubringen.

Er besteht aus einem unten zugeschmolzenen Glascylinder, in dessen

unterem Theil sich ein Luftgefäss befindet, welches unten offen und durch Quecksilber, mit welchem der Cylinder bis *q* gefüllt ist, abgeschlossen wird.

In diesen Cylinder taucht oben eine mit einer seitlichen Röhre (*s*) versehene weite Glasröhre in das Quecksilber ein; mit dieser oben fest verbunden ist die engere Röhre *r*, welche unten einen langen, schmalen Spalt, oben eine feine Seitenöffnung hat und mit einer Mutter auf und ab bewegt werden kann.

Der Gang des Apparates ist nun folgender: das Gas tritt mittelst eines Kautschukschlauches aus der Hauptröhre in die bewegliche Röhre *r*, von da durch den schmalen Spalt bei *q* in die weite Glasröhre und durch die Seitenröhre *s* zu einem zweiten Stück Kautschukschlauch (*a*), welcher mit der Lampe *e* verbunden ist.

Befindet sich das Quecksilbergefäss des Regulators in dem Raume eines Lufttrockenapparates, dessen Temperatur constant erhalten werden soll, so erleidet das Luftgefäss in dem Instrument dieselbe Ausdehnung wie die Luft in dem Trockenapparat. Mit steigender Temperatur steigt daher das Quecksilberniveau in dem Quecksilbergefäss und verkürzt den Spalt bei *q* im Zuflussrohr, so dass der Gaszufluss zur Lampe abnimmt. Bei eintretender Temperatur-Erniedrigung tritt das Umgekehrte ein, so dass das Quecksilberniveau sinkt, der Spalt des Zuflussrohrs sich vergrössert und mithin die Temperatur steigt. Durch diese Regulirung wird eine constante Temperatur hergestellt, die man beliebig hoch oder niedrig wählen kann, je nachdem man das Zuflussrohr *r* mittelst der Mutter über das Quecksilberniveau erhebt oder einsenkt. Wenn die Lampe vor Luftzug geschützt ist, kann man auf diese Weise Temperaturen von 40 bis zu 250 Graden und darüber bis auf 2 bis 3 Grade constant erhalten.

Bei schnell zunehmender Temperatur kann der schmale Spalt ganz verschlossen werden, und es würde dann die Flamme erlöschen, wenn nicht durch die feine Seitenöffnung der Röhre so viel Gas ausströmen könnte, um die Flamme brennend zu erhalten.

Bei der Zusammensetzung des Apparates darf nicht übersehen werden, das Luftgefäss ungefähr $^1/_3$ mit Quecksilber zu füllen, indem sonst bei Erwärmung ein Theil der Luft aus dem Luftgefäss entweicht, wodurch der Apparat unbrauchbar erscheint.

Ein gleicher empfehlenswerther Regulator ist der von Reichert angegebene, welcher jetzt in vielen Laboratorien Anwendung findet.

Soll ein Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt worden, nicht bloss getrocknet, sondern geglüht werden, so geschieht dies am häufigsten auf die Art, dass man denselben, nachdem er trocken geworden, mit sorgfältiger Vermeidung von Verlust, in einen Tiegel von Platin oder Porzellan leert, das Filter sammt den anhängenden Theilchen des Niederschlags in 4—6 Stücke schneidet, diese eines nach dem andern auf dem Deckel des Tiegels verbrennt und das Zurückbleibende ebenfalls in den

Tiegel giebt und erhitzt. Ein anderes sehr zweckmässiges Verfahren der Verbrennung des Filters ist folgendes: Das entleerte Filter wird fest, unter leichter Drehung, zu einem compacten Cylinder zusammengedrückt, um welchen ein Platindraht spiralförmig gewickelt wird. Das längere hervorstehende Ende des Platindrahts wird mit der Hand oder mittelst einer kleinen Zange gehalten. Das so umwickelte Filter wird nun über den Tiegel gehoben und mittelst einer Bunsen'schen nicht leuchtenden Gasflamme entzündet. Die Verbrennung, Verkohlung und Einäscherung geht sehr regelmässig und schnell von Statten; letztere wird durch zeitweise Einwirkung der Bunsen'schen Gasflamme befördert und vervollständigt. Die eventuell sich ablösenden verbrannten Theile fallen in den Tiegel. Gewöhnlich zieht sich die Filterasche so zusammen, dass dieselbe in einem Stücke von der Platinspirale sich loslöst und durch eine kleine Erschütterung derselben in den Tiegel gleitet. Viele Niederschläge können mit dem noch feuchten Filter in den Platintiegel gebracht, über der Flamme vorsichtig getrocknet und darauf sofort verbrannt und geglüht werden. Die Abwägung der Niederschläge etc. soll erst stattfinden, nachdem dieselben vollständig erkaltet sind. Damit sie nicht Feuchtigkeit anziehen, stellt man sie so lange in den Exsiccator oder unter eine Glasglocke, worin gleichzeitig sich etwas Chlorcalcium befindet.

Vom Abwägen hängt natürlicherweise bei den quantitativen Untersuchungen die Genauigkeit des Resultats in hohem Maasse ab, weshalb sowohl das Werkzeug als die Handhabung desselben möglichst genau sein sollen. Indessen sind feine Waagen, wie sie zu manchen Arbeiten, um wissenschaftlich genaue Resultate zu erzielen, gebraucht werden, in den meisten Fällen technischer Untersuchungen nicht nöthig. Für die meisten Arbeiten mögen Waagen, die, bei einer Belastung von etwa 50 Gramm auf jeder Seite, noch 1 Milligramm angeben, einen massiven messingnen Waagebalken von etwa 7—8 Zoll Länge haben, auf einem Statif ruhend und mit Arretirung versehen sind, vollkommen ausreichen. Die Schalen sind am bequemsten an Bügeln anstatt mit Schnüren aufgehängt. Für einige Arbeiten sind freilich Waagen von etwas grösserer Tragkraft und Empfindlichkeit nöthig. Es kommen bei technischen Untersuchungen zuweilen grössere Abwägungen vor, für welche eine gute Tarirwaage, wie sie die Apotheker haben, ganz dienlich ist.

Die **Gewichte**, welche allen andern vorzuziehen sind, sind die französischen, nach dem Centesimalsystem eingetheilten, das, heutzutage zu allen chemischen Arbeiten gebrauchte, auch in vielen deutschen Etablissements eingeführte Grammgewicht.

Man hat nöthig, aus Messing gefertigt, 1 Stück von 50 Gramm, 2 Stück von 20 Gramm, 1 Stück von 10 Gramm, 1 Stück von 5 Gramm, 2 Stück von 2 Gramm und 1 Stück von 1 Gramm, und von den Unterabtheilungen des Gramm (diese am besten aus Platinblech):

5 Decigramm	= Halbgramm	= 0,5 Gr.	2	Stück
Decigramm	= Zehntelgramm	= 0,1 -	6	-
5 Centigramm	= Zwanzigtelgramm	= 0,05 -	2—3	-
Centigramm	= Hundertelgramm	= 0,01 -	6	-
5 Milligramm	= Halbhundertelgramm	= 0,005 -	2—3	-
Milligramm	= Tausendelgramm	= 0,001 -	6—8	-

womit man alle Wägungen von 1 Tausendelgramm bis 50 Gramm ausführen kann, und wobei einige Rücksicht auf das leichtere Verlorengehen der kleineren Gewichtchen genommen ist.

Für Wägungen auf der grösseren Waage sind noch nöthig: 1 Stück von 100 Gramm, 2 Stück von 200 Gramm, 2 Stück von 500 Gramm und 1 Kilogramm oder 1 Stück von 1000 Gramm. — Dergleichen Gewichtssätze in passendem Etui finden sich gegenwärtig bei fast jedem Mechaniker oder Chemikalienhändler vor.

Bei grösseren Abwägungen mag es, wenn das französische Gewicht nicht bei der Hand ist, häufig vorkommen, dass man mittelst des Civilgewichts des betreffenden Landes die Abwägung machen und durch Rechnung auf französisches Gewicht reduciren muss. Ebenso kommt es, namentlich für Pharmaceuten, bei kleineren Abwägungen wohl noch vor, dass man sich des Medicinalgewichts bedient. Reductionstabellen verschiedener Civil- und Medicinalgewichte auf das Centesimalgewicht finden sich im Anhang.

Ausser Waage und Gewicht ist nicht selten ein geeigneter schwerer Körper zum Tariren leerer Gefässe u. s. w. nöthig. Hierzu passt sehr gut ein Schälchen oder für kleinere Lasten ein Uhrglas mit feinem Bleischrot.

Ueber das Abwägen ist nur zu bemerken, dass man möglichst ohne Zeitverlust die Wägung beendige, weil viele Körper leicht Feuchtigkeit anziehen, und dass man bei feineren Waagen vor jedem neuen Zulegen oder Abnehmen von Gewicht die Waage in Ruhe stelle.

Die **Flüssigkeit** sammt den Auswaschwassern, welche von dem auf dem Filter gesammelten Niederschlag ablaufen, werden in einem unter das Filter gestellten Gefässe gesammelt. Hierzu dienen sowohl kolbenförmige Gläser, als auch die sehr bequemen, in chemischen Laboratorien unentbehrlichen Schwedischen Gläser, in cylindrischer Form mit ringsum gebogenem Rand zum bequemeren Ausgiessen. Dieselben haben dünnen Boden, so dass sie leicht Erhitzung ertragen und zum Erwärmen und Kochen von Flüssigkeiten gebraucht werden können.

§ 6. Die **Maassanalysen** *), **Volum**- oder **Titriranalysen** zeichnen sich vor den Gewichtsanalysen durch Leichtigkeit der Ausführung und Zeit-

*) Es gehören die meisten Verfahrensarten, Gasgemenge zu zerlegen, streng genommen hierher; der Fälle aber, wo zu technischen Zwecken Gase zu untersuchen (zu messen) sind, sind so wenige, dass zweckmässiger der dazu nöthige Apparat, sowie die Operationen an den betreffenden Orten angeführt werden.

gewinn aus, gestatten aber nur Anwendung auf eine beschränkte Zahl von Fällen.

Das Princip, welches allen diesen Bestimmungsmethoden zu Grunde liegt, ist folgendes: Die titrirte Auflösung eines Reagens, d. h. eine solche, deren Gehalt an dem wirksamen Bestandtheil genau bekannt ist, enthält in gleichen Massen gleichviel von diesem Bestandtheil. Dieselbe bringt, zur Lösung eines zu prüfenden Stoffes hinzugesetzt, in derselben gewisse Veränderungen hervor, die eintreten, sobald die Probeflüssigkeit in einem bestimmten Maasse zugesetzt worden. Man hält ein mit Zusatz weiterer Probeflüssigkeit, bemerkt sich genau das Maass der verbrauchten, und, weil man die Menge des darin gelösten Reagens kennt, schliesst man aus der Menge des gebrauchten Reagens auf den Gehalt der untersuchten Flüssigkeit an demjenigen Bestandtheil, der die Veränderungen durch die Probeflüssigkeit erfuhr. Man hat bei Ausführung einer solchen Gehaltsbestimmung also nur messend zu verfahren und nichts zu wägen.

Die Erscheinungen, welche durch Probeflüssigkeiten hervorgebracht werden, sind:

1) **Sättigung**, d. h. die Eigenschaften der Säuren werden durch Zusatz titrirter Lösungen basischer Körper und die der löslichen Basen (Alkalien) durch Zusatz titrirter Säuren aufgehoben.

2) **Fällungen.** Aus der Lösung eines zu prüfenden Körpers *a* wird durch Zusatz einer titrirten Flüssigkeit *b* so lange ein Niederschlag hervorgebracht, als noch *a* in Lösung, d. h. als noch *b* nicht in hinreichender Menge zugesetzt worden.

3) **Oxydationen** und **Reductionen.** Ein Körper *a* in Auflösung wird durch Zusatz einer titrirten Lösung von *b* entweder oxydirt oder reducirt. Es wird, um eine solche Veränderung vollständig hervorzubringen, eine gewisse Menge von *b* erfordert.

Es ist also bei diesen Analysen auf den Moment genau zu achten 1) wann die Sättigung, 2) wann die Fällung, 3) wann die Oxydation oder Reduction vollständig eingetreten ist, wofür die Merkmale in den einzelnen Fällen angegeben sind. Nebst genauer Beobachtung dieses Momentes sind vorzugsweise noch zwei Aufgaben bei dieser Art Analyse zu lösen.

§ 7. 1) **Sorgfältige Herstellung der Titre- oder Probeflüssigkeiten,** die man auch **Normalflüssigkeiten** nennen kann. Dazu ist in den meisten Fällen ein möglichst genaues Abwägen gut getrockneter Substanz und Auflösen derselben, so dass das Ganze bei einer bestimmten normalen Temperatur ein gewisses Volumen misst, nothwendig. Vergl. Capitel II. Reagentien.

Man hat hierzu ausser der Waage und den Gewichten von erforderlicher Genauigkeit noch Messgefässe nöthig, um Verdünnungen, Lösungen und Mischungen der Reagentien in gefordertem Verhältniss vornehmen

zu können. Hierzu braucht man Flaschen von 1, $^1/_2$ und $^1/_4$ Liter und kleinere von 200 und 100 CCentimeter Inhalt. Dieselben finden sich fertig und signirt im Handel; selbst herstellen kann man sie in folgender Weise: Man sucht sich unter den Kochflaschen mit flachem Boden (wie Fig. 13 s. oben S. 11) solche aus, die von den betreffenden Volumen Wasser so weit gefüllt werden, dass das Niveau desselben in den engern Theil des Halses zu stehen kommt. Um die Marke am Halse anzubringen, wird die leere und gut getrocknete Flasche auf die Waage gestellt und genau tarirt, dann ebensoviele Gramme destillirtes Wasser eingefüllt, als sie Cubikcentimeter Flüssigkeit enthalten soll, also in die Literflasche 1000 Gramm. Die Abwägung dieser Wassermenge geschieht am besten dadurch, dass man neben die leere Flasche das Gewichtsstück legt und beides tarirt, dann letzteres wegnimmt und sein Gewicht genau mit Wasser ersetzt. Nun wird die Kugel eines Thermometers in die Flüssigkeit ein-



Fig. 22.



Fig. 23.

gesenkt, diese bewegt und gleichzeitig durch Erwärmen oder Abkühlen mittelst Eintauchen in eine Schüssel mit kaltem oder warmem Wasser

auf 14° C. gebracht. Am Halse der Flasche hat man einen Papierstreifen aufgeklebt, auf diesen macht man, nachdem die Flasche auf einen horizontalen Tisch gestellt worden, mittelst eines Lineals einen scharfen horizontalen Strich genau im Niveau der Flüssigkeit. Nach dem Entleeren der Flasche wird dieser mittelst einer scharfen dreikantigen Feile auf das Glas übertragen. Fig. 22 giebt einen Begriff von der Form und dem Wasserstand einer solchen Messflasche.

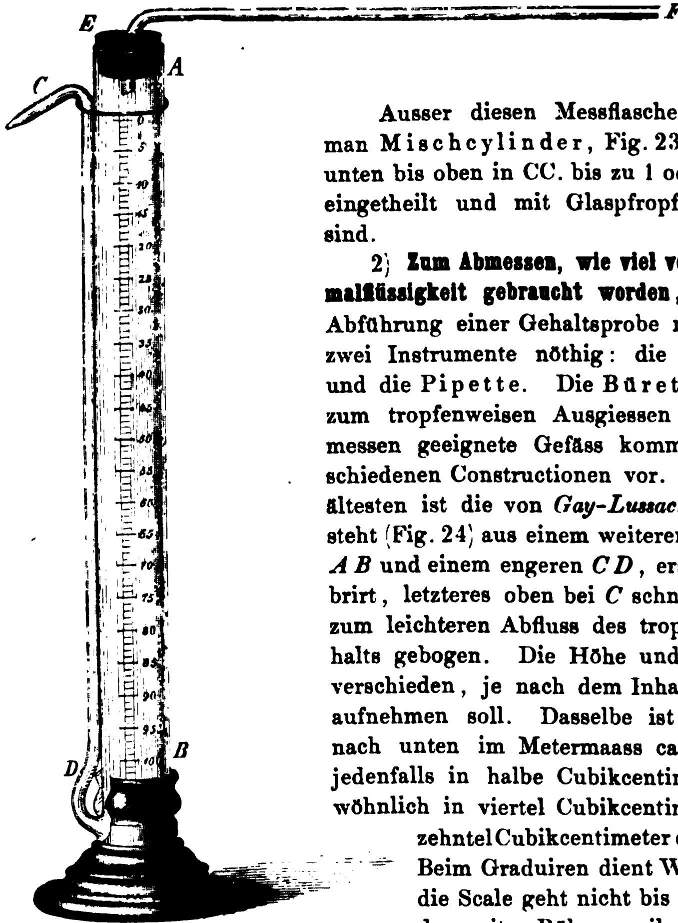


Fig. 24.

Ausser diesen Messflaschen braucht man Mischcylinder, Fig. 23, die von unten bis oben in CC. bis zu 1 oder 2 Liter eingetheilt und mit Glaspfropf versehen sind.

2) **Zum Abmessen, wie viel von der Normalflüssigkeit gebraucht worden**, sind bei Abführung einer Gehaltsprobe namentlich zwei Instrumente nöthig: die Bürette und die Pipette. Die Bürette. Dies zum tropfenweisen Ausgiessen und Abmessen geeignete Gefäss kommt in verschiedenen Constructionen vor. Eine der ältesten ist die von *Gay-Lussac*. Sie besteht (Fig. 24) aus einem weiteren Glasrohr *A B* und einem engeren *C D*, ersteres calibrirt, letzteres oben bei *C* schnabelförmig zum leichteren Abfluss des tropfbaren Inhalts gebogen. Die Höhe und Weite ist verschieden, je nach dem Inhalt, den es aufnehmen soll. Dasselbe ist von oben nach unten im Metermaass calibrirt und jedenfalls in halbe Cubikcentimeter, gewöhnlich in viertel Cubikcentimeter oder zehntel Cubikcentimeter eingetheilt. Beim Graduiren dient Wasser, und die Scale geht nicht bis zum Boden der weiten Röhre, weil man sie nie ganz entleert. Die Bürette fasst in der Regel etwa 20 bis 50 Cubikcentimeter. Beim Füllen und Ablesen muss man trachten, dass das Niveau in der engen Röhre, die manchmal ganz gefüllt bleibt, so sehr als möglich dem der weitern Röhre genähert wird. Für den Fall, dass das kleinere Rohr *CD* sich dem weiteren Cylin-

der *AB* nicht genau anschliessen würde, ist es rathsam, zwischen beiden ein kleines Korkstück einzuschieben und das Ganze mit einem Bindfaden oder Draht zu umwickeln, damit das Ausflussrohr durch Druck nicht so leicht abgebrochen werden könne. Beim Ausgiessen muss diese Bürette geneigt werden. Dies führt mehrere Uebelstände mit sich. Man kann natürlich während der geneigten Stellung des Cylinders nicht ablesen, und muss die Bürette immer zuerst wieder in die verticale Lage bringen, um den Flüssigkeitsstand beobachten zu können. Das Ausgiessen geschieht, indem man die Bürette in der rechten Hand hält, während das Gefäss, in das man eingiesst, in der linken Hand bewegt werden soll; die dadurch geforderte Aufmerksamkeit auf zwei verschiedene Arbeiten veranlasst leicht, dass man zu viel ausfliessen lässt.

Mohr hat diesem Uebelstand dadurch abzuhelfen gesucht, dass er den Cylinder mit einem Kork *E* verschloss, dessen Bohrung eine rechtwinklig gebogene Röhre *EF* trägt. Durch Einblasen in das Glasrohr wird ein entsprechendes Volumen Flüssigkeit aus der Bürette verdrängt.

Diese Vorrichtung hat sich jedoch in der Praxis nicht eingebürgert. Es erscheint jedenfalls zweckmässiger, den Kork mit einer schief aufwärts gebogenen Glasröhre zu versehen, was das Ausfliessen der Flüssigkeit leichter beurtheilen lässt. Man hat auch vorgeschlagen, am Ende des Rohres *F* einen Kautschukballon anzubringen, dessen Zusammendrücken mit der Hand das Blasen mit dem Munde zweckmässig ersetzt.

F. Mohr's Quetschhahnbürette zeichnet sich durch grosse Annehmlichkeiten vor der beschriebenen und andern, im Obigen unerwähnt gelassenen Formen der Büretten aus, und sie hat deshalb auch schnell allgemeinen Eingang in die Laboratorien gefunden. Sie besteht aus einer cylindrischen 50—60 Centimeter langen Glasröhre, die von oben nach unten in Cubikcentimeter, halbe oder $^1/_5$ Cubikcentimeter eingetheilt, oben eben abgeschnitten, unten aber spitz ausgezogen und offen ist. Ueber das untere verjüngte Ende, dessen Rand ganz wenig aufgebogen ist, wird ein Kautschukrohr geschoben, in dessen unterer Hälfte ein zu feiner Spitze ausgezogenes Glasröhrchen steckt. Zwischen diesem Röhrchen und dem untern Rande der calibrirten Röhre ist ein Zwischenraum von etwa $^1/_2$ Zoll, in welchem die Vorrichtung zum Zusammenpressen und Verschliessen der Kautschukröhre angebracht ist. Dieser charakteristische Theil des Apparates ist von dessen Erfinder Quetschhahn benannt worden. Er besteht aus einer Art Metallfederzange, zwischen deren Backen das Kautschukröhrchen eingeklemmt ist. Fig. 25 stellt das untere Ende einer Quetschhahnbürette, Fig. 26 den Quetschhahn und das Kautschukrohr, und zwar ersteren in geöffnetem Zustande und im Grundriss dar. Die letztere Abbildung macht hinlänglich deutlich, dass die Feder im ruhenden Zustande das Kautschukrohr schliesst, und dass das Oeffnen desselben durch einen Druck auf die Knöpfe am Vordertheil der beiden Backen bewirkt wird. Die Quetschhahnbürette wird in einem

passenden Statif möglichst senkrecht aufgehängt. Der Fuss des Statifs

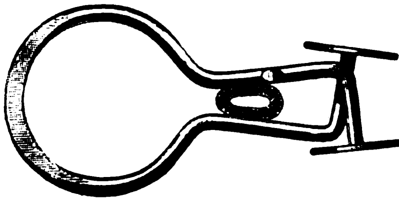


Fig. 26.



Fig. 27.

(Fig. 27) ist ein flaches mit 3 Füssen versehenes Brett, auf welchem zweckmässig eine weisse Porzellan- oder Fayenceplatte befestigt ist, damit die Veränderungen, welche in der unter

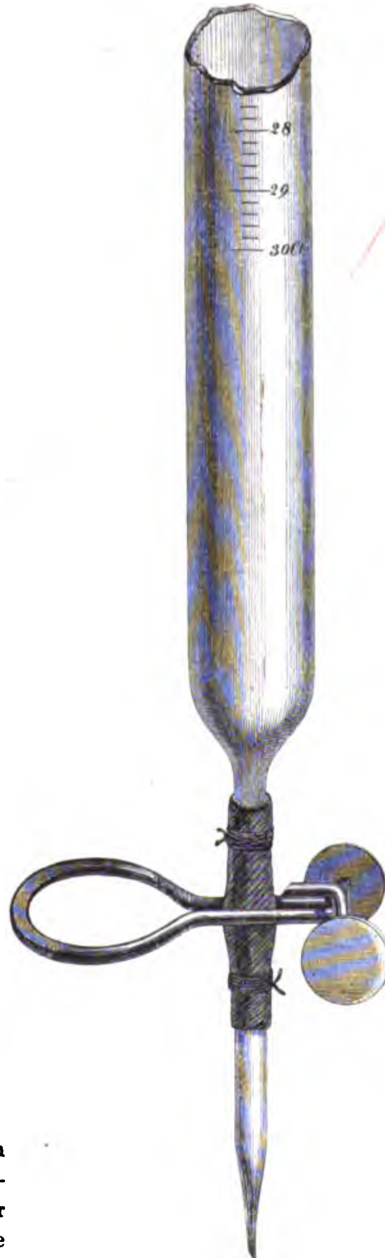


Fig. 25.

die Bürette gestellten zu prüfenden Flüssigkeit vor sich gehen, sich um so deutlicher von der Unterlage abheben. Beim Füllen der Bürette thut man gut, bis über den Nullpunkt Flüssigkeit einzugiessen, dann durch Oeffnen des Hahns wieder so viel ablaufen zu lassen, bis das Niveau derselben mit der 0-Marke zusammenfällt.

Andere weniger gebräuchliche Formen der Bürette sind in Figg. 28—30 dargestellt und dadurch auch genügend beschrieben.

Fig. 28 stellt eine sogenannte Englische Bürette dar.

Fig. 29 ist eine Geissler'sche Bürette mit Glashahn.

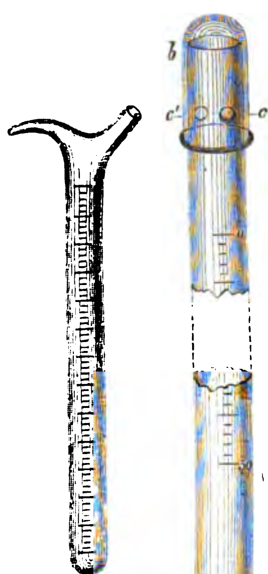


Fig. 28.



Fig. 29.



Fig. 30.

Fig. 30 eine Mohr'sche Bürette mit Glashahn, statt Kautschukrohr-Verschluss.

Diese beiden letzteren Formen sind besonders zweckmässig und nützlich, wenn die Büretten Flüssigkeiten enthalten, wie z. B. Chromsäure, Kaliumpermanganat, welche durch organische Substanzen zersetzt werden.

Das richtige Ablesen des Flüssigkeitsstandes in der Bürette wird etwas erschwert durch die concave Gestalt der Oberfläche.



Fig. 31.

Man beobachtet am besten die tiefste Stelle der concaven Fläche, und um sie scharf genug zu sehen, hält man ein weisses Blatt Papier hinter die Stelle, an welcher abgelesen werden soll. *Erdmann* hat ein zweckmässiges Hülfsmittel zum genauen Ablesen ausgedacht. Es ist ein cylindrischer schwimmender Glaskörper (Fig. 31). Derselbe ist oben und unten geschlossen, hat rings um den weiten Theil eine deutliche ringförmige Marke *a*, und ist unten mit etwas Quecksilber belastet, so dass er in der Flüssigkeit, die sich in der Bürette befindet,

bis nahe an den Hals eintaucht. Man beobachtet nun nicht das Niveau der Flüssigkeit, sondern die Stellung der Marke an dem mit dem Flüssigkeitsniveau ganz in gleicher Distanz bleibenden und sich senkenden Schwimmer.

Nächst der Bürette ist ein wichtiges Messinstrument die Pipette,

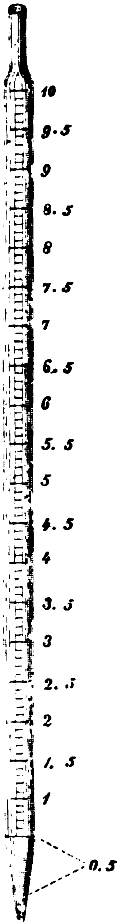


Fig. 32.



Fig. 33.


Fig. 34.



Fig. 35.

mittelst deren man sich viel Zeitaufwand ersparen kann. Es ist ein Röhrchen, unten in eine ziemlich feine Spitze ausgezogen, oben mit glattem und engem Rand versehen und für grössere Flüssigkeitsmengen in der Mitte der Spindel zu einer kugel- oder birnförmigen Erweiterung aufge-

blasen. Ungefähr in der Mitte des Halses hat sie eine Marke, bis zu welcher gefüllt sie eine gewisse, an der Marke notirte Flüssigkeitsmenge fasst, oder sie ist ähnlich wie die Bürette calibrirt. Erstere nennt *Mohr* »Vollpipette», letztere »Messpipette«.

Die Pipetten dienen, um eine verlangte Menge einer Flüssigkeit genau gemessen auszuschöpfen und der Untersuchung zu unterwerfen. Man hat deswegen mehrere Pipetten von 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 Cubikcentimeter Inhalt. Gefüllt werden sie am besten durch Eintauchen der Spitze in die aufzunehmende Flüssigkeit, Anlegen des Mundes und Aufsaugen der Flüssigkeit bis etwas über die Marke, Zurückziehen des Mundes und rasches Schliessen mit dem Zeigefinger der rechten Hand, in welcher man das Instrument hält, Ausziehen aus der Flüssigkeit, Abtropfenlassen des aussen Anhängenden, Anlegen der Spitze an den Gefässrand, Oeffnen der Mündung durch Lüften des Zeigefingers, Abtropfenlassen des Inhalts bis zur Marke. Das Entleeren geschieht durch Hinüberbringen über das Gefäss, in welches die Flüssigkeit ausgegossen werden soll, und Auslaufenlassen. Um die letzten Tropfen, welche an der Spitze der Pipette adhäriren, zum Auslaufen zu bringen, ist es zweckmässig, diese Spitze an die innere Wand des Gefässes anzulegen, in welches man die Flüssigkeit füllen will. Die Messpipetten, nach Art der Büretten ihrer Länge nach graduirt, sind gewöhnlich von cylindrischer Form, oben und unten etwas verengt, wie Fig. 32 (S. 27). Die Vollpipetten haben Gestalten wie Fig. 33, 34, 35 (S. 27).

Einige im Vorhergehenden nicht ausdrücklich genannte Hülfsgeräthschaften sind: Bechergläser, Becherkolben, Glasstäbe, Retortenhalter, Filtrirgestelle, Mörser und andere weniger wichtige Dinge. Ferner sind einige Geräthschaften nöthig, die aber nur bei einzelnen Arbeiten vorkommen und deswegen an den betreffenden Orten erwähnt und beschrieben sind.

II. Capitel.

Von den Reagentien, ihrer Bereitung und Anwendung.

§ 8. Unter Reagens versteht man einen Körper, der, mit einem andern zusammengebracht, deutliche Veränderungen hervorbringt, aus welchen auf die Natur des letztern oder wenigstens einer Gruppe, in welche er gehört, geschlossen werden kann. Man kann dieselben eintheilen in *a*) Löthrohrreagentien, *b*) Reagentien für qualitative Analyse auf nassem Wege und die quantitative Gewichtsanalyse, *c*) Probeflüssigkeiten für die Titriranalyse.

Ueber die Prüfung der Reagentien auf ihre Echtheit und Reinheit ist in diesem Capitel desshalb nichts erwähnt, weil davon in den nachfolgenden Capiteln bei den Prüfungsmethoden der einfachen Stoffe, Säuren, Basen und Salze ausführlicher die Rede sein wird. Es soll eine genaue Prüfung der Reagentien in keinem Falle unterlassen werden.

a) Löthrohrreagentien.

§ 9. Dies sind vorzüglich:

1) **Borax** ($NaO, 2BO_3 + 10aq$), neuere Formel: ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$). Derselbe wird (wenn er unrein ist) durch Auflösen und Umkrystallisiren vorher gereinigt, durch Erhitzen in einem Tiegel von seinem Krystallwasser befreit, die weisse aufgeblähte Masse gepulvert und in einem wohlverkorkten Glase aufbewahrt. Dient besonders am Oehr des Platindrahtes, das man befeuchtet in das Pulver taucht und erhitzt, so dass die Masse schmilzt und hängen bleibt, was man, wenn das Oehr noch nicht gefüllt ist, wiederholt. Die zu prüfende Substanz wird erst, wenn die Boraxprobe klar und farblos ist, durch Betupfen daran gebracht und durch erneuertes Blasen mit der Perle vereinigt.

2) **Soda** (NaO, CO_2), n. F.: (Na_2CO_3). Es muss die käufliche Soda gereinigt werden, wozu gewöhnlich Auflösen und Krystallisiren hinreicht, das krystallisirte Salz wird in einem Tiegel entwässert und in gepulvertem Zustande aufbewahrt. Am einfachsten erhält man das Salz durch Erhitzen des doppeltkohlensauren Natrons in einem Platintiegel. Dient am Platindraht, im Platinlöffel und auf Kohle als Auflösungs-, Schmelz- und reductionförderndes Mittel.

3) **Phosphorsalz** ($NaO, AmO, HO, cPO_5 + 8aq.$), n. F.: ($Na . NH_4 . HPO_4 + 8H_2O$), käuflich. Eine Probe wird zuerst auf dem Löffel geschmolzen, alsdann das Oehr des Platindrahtes eingetaucht, weil es, frisch an den Draht kommend, beim ersten Erhitzen, ehe sein Wasser und Ammoniak entwichen, leicht abtropft. Die zu untersuchende Probe wird durch Eintauchen der fertigen Perle an diese befestigt.

4) **Salpetersaures Kobaltoxydul** (CoO, NO_5), n. F.: ($Co[NO_3]_2$). Eine reine Lösung dieses Salzes, am besten in einem Gläschen mit Glaspfropf, der nach innen verlängert ist, aufbewahrt. Die Spitze des Propfes taucht in die Flüssigkeit, und beim Herausnehmen desselben haftet ein Tropfen daran, der auf die Probe gebracht und mit derselben der Flamme ausgesetzt wird. Für die geringe Menge, die man von dem Salze gebraucht, ist es am passendsten, sich reines Kobaltoxydul zu verschaffen und dasselbe in Salpetersäure zu lösen.

Ferner braucht man Lacmus- und Curcumapapier (siehe unten: Prüfungen auf nassem Wege).

In der Regel reicht man mit den genannten Reagentien aus, zuweilen

sind förderlich Cyankalium (K C N), doppeltschwefelsaures Kali (K H S O_4), Fluornatrium (Na Fl), welche man sich, rein dargestellt, im Handel verschaffen kann.

b) Reagentien für qualitative Analyse auf nassem Wege und für die quantitative Gewichtsanalyse.

§ 10. 1 **Destillirtes Wasser** (H O), n. F.: (H_2O). Bei der Destillation, am besten aus einer kupfernen Blase mit Zinnhelm und Kühlrohr, wird die zuerst übergehende Flüssigkeit, etwa $^1/_{10}$ der ganzen Wassermenge (da sie oft gasförmige Beimengungen und Unreinigkeiten des Apparats enthält), beseitigt, und gegen das Ende der Destillation etwa $^1/_5$ des ganzen Gewichts (das bei Gehalt an organischen Stoffen leicht brenzlich wird) zurückgelassen. Reines Regen- oder Schneewasser kann anstatt des destillirten Wassers in vielen Fällen dienen.

Zweckmässig wird dem Wasser vor der Destillation etwas Kaliumpermanganat zugesetzt, welches hier den doppelten Zweck erfüllt, einerseits die organischen Substanzen zu zerstören und andererseits die Chlormagnesiumverbindungen zu zersetzen, so dass man sicher ist, keine Salzsäure ins Destillat zu erhalten. Im Uebrigen verfährt man bei der Destillation wie eben angegeben.

2) **Weingeist** ($C_4H_6O_2$), n. F.: (C_2H_6O); wird mit verschiedenem Wassergehalt und in einigen Fällen im wasserfreien Zustande gebraucht; die Angaben über die nöthige Stärke finden sich bei den einzelnen Fällen seiner Anwendung.

3) **Aether, Schwefeläther** (C_4H_5O), n. F.: ($C_4H_{10}O$); der käufliche ist gewöhnlich hinlänglich rein, muss gut verschlossen, und beim Oeffnen vor der Nähe des Feuers bewahrt werden.

4) Die **Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure** (H Cl) braucht man selten im concentrirten Zustande, und man kann sich dieselbe leicht durch Umdestilliren (Rectification) der käuflichen rohen Salzsäure bereiten.

Von mehreren in neuerer Zeit vorgeschlagenen Methoden zur Reindarstellung wird die folgende wohl die beste sein.

Man verdünnt die rohe Säure zunächst auf ein spec. Gew. von 1,13, giebt dann, wenn sie schweflige Säure enthält, einige Tropfen Kaliumbichromatlösung zu (bis gelbliche Färbung eintritt), wodurch die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt und vom Kali des Kaliumbichromats zurückgehalten wird. Man stellt nun einige breite, blanke Kupferstreifen in die Säure und digerirt im Sandbade bei 30°. Nach 12 Stunden nimmt man die Streifen heraus, reinigt sie mit Sand und stellt sie nochmals 12 Stunden in die Säure. Alles Arsen ist auf das Kupfer niedergeschlagen, Chlor (von der Einwirkung des Kaliumbichromats herrührend) beseitigt, und Eisenchlorid in Chlorür verwandelt. Die so behandelte Säure

bringt man in eine Retorte, fügt einige blanke Kupferstreifen hinzu, um Eisenchloridbildung, sowie auch stossweises Sieden zu verhindern, und destillirt. Es ist gut, die ersten und letzten Destillationsproducte zu beseitigen.

Man hat auch vorgeschlagen, die rohe oft arsenhaltige Säure mit Zinnchlorür zu reinigen; es hat sich aber erwiesen, dass das erhaltene Product Zinnchlorid statt Arsen enthält und somit eine Verunreinigung durch eine andere ersetzt wurde.

In manchen Fällen hat man sehr concentrirte Säure nothwendig. Man bereitet sich solche durch Einleiten von Salzsäuregas in reine Salzsäure. Zur Herstellung des Salzsäuregases wird reines Chlornatrium und reine Schwefelsäure verwandt und das sich entwickelnde Gas, zur Entfernung allfällig mitgerissener Schwefelsäure, durch einen kleinen Waschapparat geleitet. Dass in solchem Falle für gute Abkühlung der das Salzsäuregas condensirenden Flüssigkeit zu sorgen ist, versteht sich wohl von selbst.

Zur Darstellung einer nicht absolut reinen, aber doch in manchen Fällen verwendbaren Salzsäure, dient folgendes Verfahren: Man bringt in einen Kolben Kochsalz und gewöhnliche Salzsäure und lässt nun 66-grädige Schwefelsäure (auf saures schwefelsaures Natron berechnet) zufliessen; im Anfange geht die Entwicklung von selbst vor sich, später muss die Reaction durch Erwärmen unterstützt werden. Das Salzsäuregas entwickelt sich ziemlich regelmässig, wird in eine Waschflasche und dann in destillirtes Wasser geleitet.

Folgende Proportionen können hier sehr zweckmässig verwendet werden:

1 Theil Kochsalz,
10 Theile Salzsäure,
2 - (conc. Schwefelsäure (66° Bé.).

Die Operation wird in einem Apparate vorgenommen, wie er bei der Ammoniakbereitung (Fig. 39) beschrieben ist, wobei nicht unterlassen werden darf, das Absorptionsgefäss *e* gut abzukühlen.

5) **Salpetersäure** ($NO_5 . HO$), n. F.: (HNO_3). Käufliche Salpetersäure von 1,3 — 1,35 specifischem Gewicht wird mit salpetersaurer Silberlösung unter heftigem Rühren so lange versetzt, bis sich kein weisser, käsiger Niederschlag von Chlorsilber mehr bildet, die Flüssigkeit vom Niederschlag in eine Retorte abgegossen und daraus bis auf einen geringen Rückstand destillirt; das Destillat wird in einer geräumigen, gut gekühlten Vorlage aufgefangen. Man kann auch reinen Salpeter mit conc. Schwefelsäure destilliren und die Vorlage so oft wechseln, als salpetersaures Silberoxyd noch Chlor anzeigt. Die erhaltene Säure wird dann noch durch Erwärmen auf 90° C. und Luftdurchsaugen von der Untersalpetersäure befreit. Gewöhnlich braucht man Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht zu analytischen Operationen.

Als kräftiges Oxydations- und Auflösungsmittel, namentlich zur Ueberführung des Schwefels und der Schwefelmetalle in Schwefelsäure und schwefelsaure Salze, ist rothe rauchende Salpetersäure nothwendig, welche auf folgende Weise bereitet werden kann. Man bringt in eine geräumige Retorte 1 Theil getrockneten Kali-Salpeter, giesst mittelst eines langen, umgebogenen Trichters durch den Hals derselben, diesen nicht benetzend, 1 Theil concentrirte Schwefelsäure, setzt die Retorte in ein Sandbad, verbindet mit einer gut gekühlten Vorlage, und destillirt bis zur Trockne. Nach einer anderen Vorschrift werden 100 Theile Salpeter mit 3 Theilen Stärke zusammengemengt und dann wie vorher mit 100 Th. conc. Schwefelsäure destillirt. Hierbei beginnt die Destillation von selbst.

6) **Königswasser.** Ein Gemisch von reiner Salpetersäure, 1 Theil in der oben angegebenen Stärke, mit 4 Theilen Salzsäure.

7) **Schwefelsäure** (SO_3HO), n. F.: (H_2SO_4). Für viele Fälle reicht die käufliche englische Schwefelsäure aus, daneben aber ist nöthig, etwas ganz reine Säure im Vorrath zu haben.

Kann man käufliche Säure erhalten, welche aus Sicilianischem oder regenerirtem Schwefel bereitet wurde, so thut man am besten, diese zur Reindarstellung zu verwenden; es enthält solche Säure kein Arsen und ist daher die Reinigung eine ziemlich einfache. Man setzt der Säure, welche schweflige oder salpetrige Säure — wobei eins das andere ausschliesst — enthalten kann, circa $^1/_2$—1 % schwefelsaures Ammoniak zu und destillirt. Bei der Destillation sind verschiedene Vorsichtsmassregeln zu beobachten; die Flüssigkeit stösst stark, es wird daher nothwendig, um dieses zu verhindern, Platinabfälle oder Quarzkörner in die Retorte zu geben, sowie die Heizeinrichtung so zu treffen, dass die Retorte mehr an den Wänden, als am Boden erhitzt werde; der Hals der Retorte reicht in eine Vorlage und zwar bis in die Mitte derselben, so dass die sich condensirenden Tropfen nicht auf den Hals der Vorlage fliessen, sondern direct in diese hinein fallen. Damit an den Wänden der Retorte sich keine Dämpfe condensiren, bedeckt man den obern Theil mit einer Blechkappe, wodurch die Wärme besser zusammengehalten und die Destillation nicht unwesentlich beschleunigt wird.

Durch das schwefelsaure Ammoniak ist die allenfalls vorhanden gewesene Salpetersäure zerstört worden; war schweflige Säure da, so findet sich diese in den ersten Antheilen des Destillates, weshalb auch das erste Fünftel entfernt wird. Die folgenden $^3/_5$ sind reine Schwefelsäure und werden für sich gesondert aufgefangen, während das letzte Fünftel in der Retorte zurückbehalten wird.

In weitaus den meisten Fällen findet man aber im Handel Schwefelsäure aus Pyrit oder Schwefelkies dargestellt und diese ist immer arsenhaltig. Zur Reinigung ist folgende Methode, obgleich etwas weitschweifig, die am sichersten zum Ziele führende. Man verdünnt die Säure mit etwa

4 Theilen Wasser, und leitet während längerer Zeit einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch. Man lässt den gebildeten Niederschlag, der aus Schwefel, Schwefelblei und Schwefelarsen bestehen kann, ruhig absetzen, decantirt die klare Flüssigkeit in eine Porzellanschaale und dampft über freiem Feuer ein, bis sich Schwefelsäuredämpfe zu entwickeln beginnen. Man hat nun eine Säure, die für manche Zwecke Anwendung findet.

Will man concentrirtere Säure bereiten, so bringt man die Flüssigkeit von der Schaale in eine Retorte (sollte sich während dem Eindampfen noch ein Niederschlag gebildet haben, so decantirt man sorgfältig ab) und destillirt, die oben erwähnten Vorsichtsmassregeln beobachtend.

Will man concentrirte Schwefelsäure verdünnen, so wird die Säure in das destillirte Wasser (nicht umgekehrt) in einem sehr dünnen Strahl unter Umrühren eingegossen.

8) **Schwefelwasserstoff**, Hydrothionsäure (HS), n. F.: (H_2S). Zur Schwefelwasserstoffdarstellung dient das Schwefeleisen. Es ist käuflich zu haben und im Grossen auf mehrere Arten erhaltbar: Durch Eintragen eines innigen Gemisches von 5 Schwefelblumen mit 8 Eisenfeile in einen stark glühenden Tiegel, der bis die Masse verglüht ist, gut bedeckt bleibt; besser noch durch Schmelzen des Schwefels im Tiegel und Zugeben von weissglühendem Eisen. Beide Körper in Berührung verbinden sich unter Feuererscheinung und unter Bildung des Schwefeleisens, das sich am Boden des Gefässes geschmolzen ansammelt. Man könnte übrigens auch

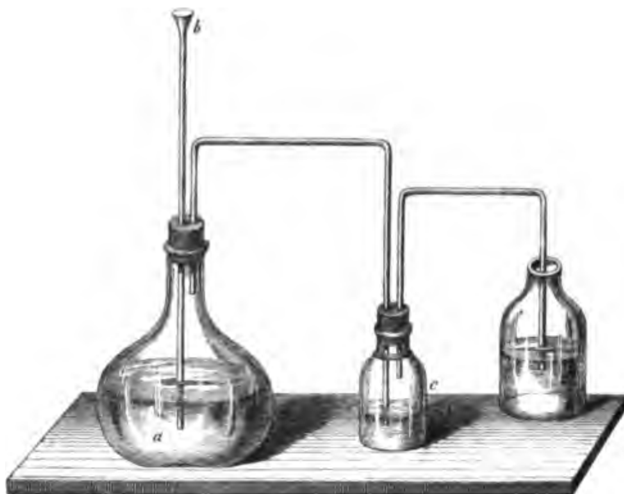


Fig. 36.

im umgekehrten Sinne verfahren. Nach dem Schmelzen findet das Entleeren, Zerkleinern und Aufbewahren statt.

Von *Mehu* ist vorgeschlagen worden, ein inniges feingepulvertes Gemenge von 2 Theilen Pyrit und 1 Theil Eisen zum Rothglühen zu erhitzen. Doch kann dem aus diesem Schwefeleisen entwickelten Schwefelwasserstoff Arsen und Antimonwasserstoff beigefügt sein.

Zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff wird Schwefeleisen in den Kolben *a* (Fig. 36 S. 33) gebracht und durch die Trichterröhre *b* verdünnte englische Schwefelsäure (1 Th. Säure und 15—20 Th. Wasser) zugesetzt. Es ist deshalb anzurathen, die Säure so zu verdünnen, damit das sich bildende Eisensulfat durch Auskrystallisiren die Einwirkung beider Körper nicht beeinträchtige. Es erfolgt Entwicklung des Gases, das zweckmässig durch ein kleines Gefäss *c* mit Wasser geleitet wird, um den Schwefelwasserstoff von mitgerissenen Unreinigkeiten zu befreien.

In Laboratorien, wo Schwefelwasserstoff viel zur Anwendung kommt, pflegt man den *Kipp*'schen Apparat zu gebrauchen.

Er besteht, wie Fig. 37 versinnlicht, aus zwei mit einander verbundenen Glaskugeln *A* und *B*, welche das Rohr *b*, die Fortsetzung der Kugel *C* bildend, hermetisch dicht schliessend aufnehmen. In die Kugel *B* wirft man durch die Oeffnung *c* haselnussgrosse Schwefeleisenstücke und verschliesst mit einem durchbohrten Kautschukkork das Hahnrohr *d* enthaltend. Will man den Apparat in Gang setzen, so giesse man durch die Oeffnung bei *C* verdünnte Schwefelsäure ein, öffne den Hahn *d*, damit die Luft entweichen und die Säure nach *A* und von da nach *B* ans Schwefeleisen gelangen kann, worauf die Gasentwicklung beginnt und das Gas durch *d* abgeleitet wird. Wird der Hahn *d* geschlossen, so hört die Gasentwicklung auf, um wieder zu beginnen beim Oeffnen von *d*. Dabei wird gewöhnlich, infolge einer noch kurz andauernden Entwicklung von Schwefelwasserstoff, ein Theil der Säure durch *b* in die Kugel *C* hinaufgedrückt. Die Oeffnung der oberen Kugel *C* ist mit hydraulischem Verschluss versehen, damit kein Gas entweichen kann. Zum Entleeren des Apparates dient die mit Glasstopfen verschliessbare Oeffnung *a*.

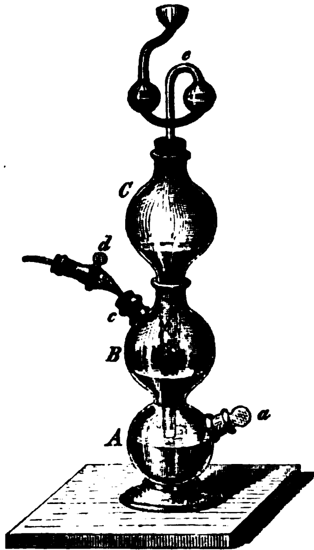


Fig. 37.

Fig. 38 giebt den Begriff eines ebenfalls sehr zweckmässigen, von *Debray* construirten Apparates. *A* stellt ein lose verstöpseltes oder mit hydraulischem Verschluss versehenes Gefäss vor, mit verdünnter Säure, das mit *B* durch einen Kautschukschlauch verbunden ist. Im Gefäss *B*

nimmt man unten eine so hohe Schicht *b*, aus Glassplittern bestehend, wahr, dass das darauf liegende Schwefeleisen *c* sich über der Oeffnung *o* befindet. *d* ist eine Glasröhre mit Quetschhahn *e*, *C* das Waschgefäss, *f*

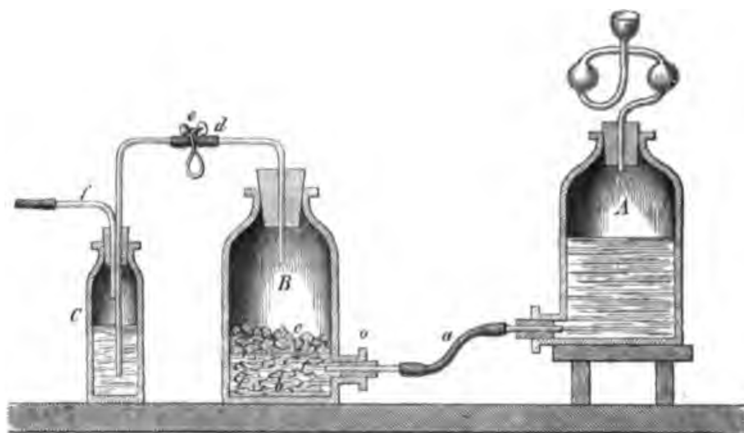


Fig. 38.

das Ableitungsrohr. Wird der Hahn *e* aufgemacht, so fliesst die Säure vom Gefäss *A* ins Gefäss *B* und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff; bleibt der Hahn zugeschlossen, so wird die Flüssigkeit durch den Gasdruck wieder aus *B* nach *A* zurückgetrieben und die Gasentwicklung hört auf. Stellt man das Gefäss *A* höher auf, so wird der Gasdruck verstärkt.

Um Schwefelwasserstoff zweckmässig darzustellen, leitet man das Gas in Gläser, die etwa $^5/_6$ mit destillirtem Wasser gefüllt sind, wechselt sie oft und schüttelt sie, damit das im wasserleeren Raum angehäufte Gas noch verschluckt werde, und stellt sie so oft wieder unter den Gasstrom, bis das Wasser gesättigt ist und sehr stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Man muss die Flaschen sehr gut verstopfen, weil das Gas durch Luftberührung sich schnell zersetzt. Zweckmässig werden daher die Gläser, in etwas Wasser enthaltenden Gefässen, umgekehrt und im Dunkeln aufbewahrt.

9) **Essigsäure** ($C_4H_3O_3$, HO), n. F.: ($C_2H_4O_2$). Man thut am besten, sich käufliche Essigsäure zu nehmen, und sie, im Fall sie unrein ist, umzudestilliren.

10) **Oxalsäure**, Kleesäure (C_2O_3, HO), n. F.: ($C_2O_4H_2$). Die käufliche wird geprüft und trocken aufbewahrt.

Um reine Oxalsäure darzustellen, benutzt man das Verfahren, welches bei Besprechung der Normalflüssigkeiten (Darstellung der Normaloxalsäure) erwähnt ist. Man braucht die Oxalsäure zuweilen mit etwas Ammoniak.

11) **Weinsäure** ($C_8 H_4 O_{10}$, $2 HO$), n. F.: ($C_4 H_6 O_6$). Die Weinsäure ist käuflich zu haben. Es ist jedoch zu erwähnen, dass sie oft Schwefelsäure enthält. Hiervon wird sie leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

12) **Aetzkali**, Kalilauge (KaO, $HO + aq$), n. F.: ($KOH + aq$).

Man kann dasselbe sich leicht bereiten, indem man 1 Theil reines kohlensaures Kali (siehe dieses Salz, ebenfalls ein Reagens) mit 12 Theilen Wasser in einem bedeckten, blanken, e i s e r n e n oder silbernen Geschirr kocht und während des Kochens allmählich einen Kalkbrei eingiesst, aus $^2/_3$ Theilen gebranntem Kalk und 3 Theilen Wasser, bis nach dem Ruhigabsetzenlassen des weissen kohlensauren Kalks die klare Lauge mit Säuren nicht mehr braust und mit Kalkwasser keine Trübung mehr erzeugt. Die klare Lauge wird mit einem Heber abgenommen und in einem blanken eisernen oder silbernen Gefäss rasch eingekocht, bis sie ein specifisches Gewicht von 1,3 hat, dann auf Flaschen mit Glaspfropf, oder besser noch mit Kautschukpfropf, gefüllt. Jede Berührung der Aetzalkalien mit organischen, leicht zersetzbaren Materien muss sorgfältig verhütet werden.

Man kann indess auch festes käufliches Aetzkali in Wasser lösen.

13) **Aetznatron**, Natronlauge (NaO, $HO + aq$), n. F.: ($NaOH + aq$).

Dient in den meisten Fällen anstatt der Kalilauge, ist wohlfeiler und leichter rein darzustellen als jene.

Man löst 3 Theile krystallisirtes Natron, so rein wie möglich, in 88 Theilen destillirtem Wasser, und setzt Kalkbrei aus 1 Theil gebranntem Kalk und 3 Theilen Wasser zu. Man kann in einem bedeckten eisernen oder silbernen Gefäss kochen, oder in einer Glasflasche die Mischung bei g e w ö h n l i c h e r T e m p e r a t u r machen, e i n i g e T a g e u n t e r ö f t e r e m S c h ü t t e l n s t e h e n l a s s e n, prüfen, wie bei Aetzkali angegeben, ob die Zerlegung vollständig erfolgt ist, und, wenn erforderlich nach Concentration, auf Glasflaschen abgiessen.

Auch festes Aetznatron (am besten kauft man dasselbe) dient zuweilen als Reagens.

14) **Ammoniak**, wässriges Aetzammoniak, Salmiakgeist ($NH_3 + aq$).

Man mischt in einem Glaskolben *a* (Fig. 39) 1 Theil Salmiakpulver recht genau mit einer Kalkmilch aus 1 Theil Kalk und 3 Theilen Wasser, verbindet ihn mittelst eines durchbohrten Korks mit einem gläsernen Gasentwicklungsrohr *b*, das in das Waschgläschen *c* reicht; hier werden mitgerissene Verunreinigungen in wenig eingefülltem Wasser zurückgehalten; *c* ist eine dreihalsige Woulf'sche Flasche, in deren Hälsen 3 Röhren eingesetzt sind, die Röhre *b*, die *d*, die in die eigentliche Vorlage *e* führt, und dort bis nahe an den Boden reicht, und eine dritte gerade senkrechte Röhre, vermittelst der der Apparat zugleich eine Sicherheitsvorrichtung wird, die verhindert, dass beim Aufhören des Feuerns das Wasser aus *e* nach *c* zurücksteigt. Damit die Flüssigkeit aus *c* nicht nach *a* zurücksteigt, ist auf der Entwicklungsflasche *a* die Sicherheitsröhre *g*

angesetzt. Der Kolben *a* wird in einem Sandbad auf einen Ofen mit Kohlenfeuer gesetzt; die Vorlage *e*, äusserlich kalt erhalten, enthält doppelt so viel Wasser als man Salmiak angewendet. Die Flüssigkeit soll ein specifisches Gewicht von 0,93 haben.

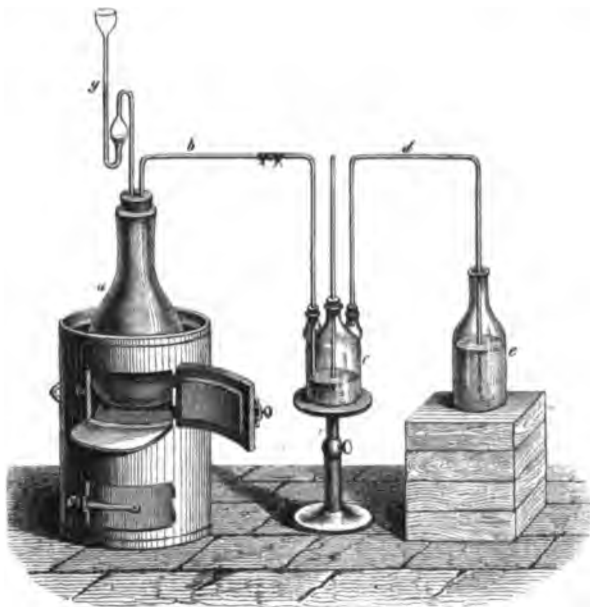


Fig. 39.

Wenn man käufliche Ammoniakflüssigkeit hat, die weiter keine Verunreinigung enthält, als dass das Gas anstatt in destillirtem, in gewöhnlichem Brunnenwasser aufgefangen wurde, so kann man diese sehr leicht umdestilliren, indem man sie in einem Kolben mit Glasrohr kocht und das entweichende Gas in etwa $^3/_4$ so viel Wasser als die Ammoniakflüssigkeit wiegt, unter äusserer Abkühlung in einem Glase auffängt.

15) **Kalkwasser** (Ca O, H O + aq), n. F.: (CaO_2H_2 + aq). Man löscht ein Stückchen reinen Aetzkalk mit Wasser ab und setzt zu der Kalkmilch viel Wasser zu; Ungelöstes bleibt beim Ruhigstehenlassen am Boden des Glases und hindert bei einiger Sorgfalt nicht das Klarabgiessen der Flüssigkeit. Der Kalk enthält gewöhnlich Alkalien, welche beim Versetzen mit Wasser von diesem leicht gelöst werden. Es wird daher die erste klare Flüssigkeit weggegossen, dieses 1—2 mal wiederholt und der Rückstand mit destillirtem Wasser versetzt; die nun erhaltene klare Flüssigkeit enthält reines Calciumhydrat. Durch neues Auffüllen von Wasser kann das Gefäss immer mit dem Reagens gefüllt erhalten werden.

16) **Barytwasser** (Ba O, H O + aq), n. F.: (BaO_2H_2 + aq). Man glüht in einem Tiegel ein Gemenge von Witherit (natürlichem kohlensaurem

Baryt) und salpetersaurem Baryt, bis keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr entweichen. Die geschmolzene Masse wird ausgegossen, mit heissem Wasser ausgezogen und die Lösung heiss filtrirt; beim Erkalten scheiden sich Krystalle von Barythydrat aus, die für sich in geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Die Mutterlauge dient als Barytwasser. Der im heissen Wasser unlöslich gebliebene Rückstand kann auf salpetersauren Baryt oder Chlorbarium verarbeitet werden.

Man kann auch das geglühte Pulver in gut verschliessbaren Gläsern aufbewahren und sich dann jeweils vor dem Gebrauche die nothwendige Lösung darstellen. Auch durch Glühen des schwefelsauren Baryts mit Kohle und Oel, Stärkekleister oder Steinkohlenpech und Zersetzen des erhaltenen Schwefelbariums in wässriger Lösung durch Kupferoxyd erhält man leicht Barythydrat in Lösung.

17) **Kohlensaures Kali** (KO, CO_2), n. F.: (K_2CO_3). Gereinigter Weinstein wird in einem Eisentiegel bis zur Verkohlung erhitzt, auf die glühende Masse aus einer Spritzflasche tropfenweise Wasser gespritzt (um gebildetes Cyankalium zu zersetzen), bis kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrnehmbar ist, die Masse mit destillirtem Wasser ausgelaugt, filtrirt und in einer Eisen- oder Silberschale eingedampft. Der trockne Rückstand wird wohlverschlossen aufbewahrt.

Die Lösung desselben in 6 Theilen Wasser dient als Reagens.

18) **Einfach** und **doppelt chromsaures Kali** (KaO, CrO_3 und $KaO, 2CrO_3$), n. F.: (CrO_4K_2) und ($Cr_2O_7K_2$). Beide käuflich, oft durch Umkrystallisiren zu reinigen, werden, in zehnfacher Wassermenge gelöst, als Reagentien gebraucht.

19) **Cyankalium** ($Ka\dot{C}y$), n. F.: (KCN). Reines Blutlaugensalz wird gröblich gepulvert und in einem Trockenkasten bei 100°—110° so lange erwärmt, bis kein Wasser mehr entweicht. Die Masse wird nun zu einem feinen Pulver zerrieben, was jetzt weit besser auszuführen ist, als mit dem frischen Salz und nochmals in den Trockenkasten gebracht. Das so getrocknete Blutlaugensalz kann in einigen Fällen statt des Cyankaliums angewandt werden und wird dann in gut schliessenden Gefässen aufbewahrt.

Zur Herstellung von Cyankalium wird das auf obige Weise getrocknete und gepulverte Blutlaugensalz mit $^3/_8$ reinem, scharf trocknem kohlensaurem Kali in einem eisernen Tiegel bis zum schwachen Rothglühen geschmolzen. Ist ein herausgenommener Tropfen nach dem Erkalten ganz weiss, so giesst man den Inhalt des Tiegels in ein blankes, eisernes Gefäss. Hierbei muss sorgfältig verhindert werden, dass etwas von dem am Boden sich befindlichen grauen und schwammigen metallischen Eisen mit abgegossen wird. Die erkaltete Masse wird trocken und wohlverschlossen aufbewahrt. Sie soll schön weiss sein und auch keine grauen Pünktchen von metallischem Eisen zeigen. *Erlemeyer* empfiehlt trockenes Blutlaugensalz mit Natrium zu schmelzen, wodurch eine farblose leicht-

flüssige Schmelze von Cyankalium-Natrium erhalten wird, welche sich von dem ausgeschiedenen Eisen fast vollständig abgiessen lässt.

20) **Einfach** und **doppelt weinsaures Kali** ($2\,KaO$, $C_8H_4O_{10}$) (KaO, HO, $C_8H_4O_{10}$), n. F.: ($K_2C_4H_4O_6$) (KH, $C_4H_4O_6$); die käuflichen werden geprüft und wenn sie rein befunden werden, trocken aufbewahrt. Weinstein kann übrigens durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden.

21) **Essigsaures Kali** (KaO, $C_4H_3O_3 + 6\,aq$), n. F.: ($KC_2O_2H_3 + 3H_2O$). Man setzt zu reinem kohlensaurem Kali so lange destillirte Essigsäure, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, filtrirt, wenn nöthig, und dampft bei gelinder Wärme zur Krystallisation ein. Die Krystalle werden getrocknet und aufbewahrt. Statt essigsaurem Kali kann in den meisten Fällen essigsaures Natron, welches leichter rein zu erhalten ist, verwendet werden.

Beide Salze werden in der 10fachen Menge destillirten Wassers gelöst.

22) **Metaantimonsaures Kali**, körniges antimonsaures Kali (KaO, $SbO_5 + 7\,aq$), n. F.: ($KSbO_3 + 7\,H_2O$). Zur Darstellung dieses Salzes wird in einen rothglühenden Tiegel ein inniges Gemisch von gleichen Theilen Brechweinstein (weinsaures Antimonoxydkali) und Salpeter eingetragen. Nachdem alles geschmolzen ist, unterhält man den Tiegel noch eine Viertelstunde in Rothgluth; im Anfang schäumt die Masse, geht aber bald in ruhigen Fluss über. Man nimmt den Tiegel vom Feuer, lässt erkalten und behandelt die Masse mit heissem Wasser. Es setzt sich ein weisses, schweres Pulver ab, von welchem die Flüssigkeit sorgfältig abgegossen wird. Die abgegossene Flüssigkeit wird durch Eindampfen concentrirt; nach einigen Tagen setzt sich eine teigige Masse ab. Man behandelt diese 3mal mit ihrem Volumen kalten Wassers, indem mit einem Spatel jedesmal gut umgerührt wird; die Masse verwandelt sich nach und nach in ein körniges, feines Pulver, welches man mit dem zuerst erhaltenen Niederschlag vereinigt. Das Ganze wird noch ausgewaschen und auf Papier getrocknet.

Bei jeweiligem Gebrauche bereitet man sich eine Lösung, indem man von dem Salze nimmt, mit destillirtem Wasser gut umschüttelt und vom ungelösten Theil abfiltrirte.

Hat man das sogenannte Antimonium diaphoreticum ablutum zu Gebote, so kann man sich das Reagens auch leicht darstellen, indem man den erwähnten Körper mit vielem Wasser kocht und die filtrirte Lösung sogleich verwendet.

Es kann auch 1 Th. Antimon mit 4 Th. Kalisalpeter verpufft und hierauf das gebildete Product noch mit seinem Gewicht kohlensauren Kali geschmolzen werden. Das so erhaltene weisse Salz löst sich in Wasser, eine Lösung bildend, welche auf der Stelle in Natronsalzen ein krystallinisches Präcipitat bewirkt.

23) **Kohlensaures Natron** (NaO, CO_2), n. F.: (Na_2CO_3), wird oft

anstatt des entsprechenden Kalisalzes angewandt. Man nimmt 90grädiges Sodasalz, am besten Ammoniaksoda, löst in möglichst wenig Wasser bei Siedhitze und lässt nun erkalten; sobald eine Ausscheidung von Krystallen beginnt, muss bis zum vollständigen Erkalten fortwährend umgerührt werden. Es scheidet sich das Salz als Krystallmehl und nicht als grosse Krystalle aus. Letztere schliessen immer Mutterlauge ein und erschweren dadurch die Reinigung bedeutend. Das Krystallmehl wird mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Natron gewaschen, dann in heissem Wasser gelöst und das Salz wieder ausgerührt. Das Krystallmehl wird getrocknet und aufbewahrt. Sollten noch Verunreinigungen, Chlor oder Schwefelsäure, vorhanden sein, so würde ein nochmaliges Umkrystallisiren genügen, um das Salz von diesen Verunreinigungen zu befreien. Ein Theil der Krystalle, in ungefähr 4 Theilen destillirtem Wasser gelöst, dient als Reagens.

In einzelnen Fällen ist das doppelt kohlensaure Natron nöthig. Man wäscht das käufliche mit destillirtem Wasser so lange, bis die mit Salpetersäure angesäuerten Waschwasser weder durch salpetersaures Silber, noch durch Chlorbarium getrübt werden.

24) **Phosphorsaures Natron** ($2NaO, HO, PO_5 + 24aq$), n.F.: ($Na_2HPO_4 + 12H_2O$). Man löst das käufliche Salz in destillirtem Wasser, dampft langsam zur Krystallisation, sammelt die Krystalle, prüft sie, und verwendet sie, in 10 Theilen Wasser gelöst, als Reagens.

25) **Kohlensaures Ammoniumoxyd** (NH_4O, CO_2), n. F.: ($[NH_4]_2CO_3$); käuflich, wird in 4 Theilen Wasser gelöst, dem man etwas Aetzammoniak zugesetzt hat.

26) **Chlorammonium** (NH_4Cl). Der käufliche, sublimirte Salmiak ist gewöhnlich rein. Man löst in 6 Theilen Wasser, filtrirt nöthigenfalls und verwendet die erhaltene Lösung als Reagens.

27) **Schwefelwasserstoff-Ammoniak,** Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium (NH_4S, SH), n. F.: ($[NH_4]^2S, H_2S$). Man leitet Schwefelwasserstoffgas durch Aetzammoniak, bis davon nichts mehr aufgenommen wird. Die Lösung wird wohlverschlossen aufbewahrt.

Zuweilen lässt es sich ersetzen durch Mengen von Ammoniak und wässrigem Schwefelwasserstoff.

28) **Salpetersaurer Baryt** (BaO, NO_5), n. F.; ($Ba[NO_3]_2$). Man löst Witherit (oder den bei Bereitung des Barythydrats erhaltenen, unlöslichen Rückstand) in der Wärme, mit möglichst wenig reiner verdünnter Salpetersäure, setzt zur Lösung Barytwasser bis zur alkalischen Reaction und filtrirt von allfällig ausgeschiedenem Eisenoxyd ab. Das Filtrat wird mit Salpetersäure schwach sauer gemacht und zur Krystallisation verdampft. Die Krystalle werden getrocknet aufbewahrt und zu Lösungen mit 10 Theilen Wasser behandelt.

Die bei der Krystallisation erhaltene Mutterlauge von salpetersaurem

Baryt wird auf Bariumcarbonat oder nach Abdampfen zur Trockne auf Barythydrat verarbeitet.

29) **Chlorbarium** (BaCl), n. F.: ($BaCl_2$). Das krystallisirte Chlorbarium enthält 2 Aequiv. Wasser ($Cl_2Ba + 2H_2O$). Die Darstellung des Chlorbariums aus dem Witherit geschieht ganz auf dieselbe Weise wie die des salpetersauren Baryts, nur dass man Salzsäure statt Salpetersäure anwendet. Die Krystalle von Chlorbarium werden in 8—10 Theilen reinen Wassers gelöst und aufbewahrt.

30) **Essigsaurer Baryt** ($BaO, C_4H_3O_3$), n. F.: ($Ba[C_2H_3O_2]_2$). Der kohlensaure Baryt wird mit reiner heisser Essigsäure gelöst, zum Krystallisiren abgedampft. Die Krystalle, in etwa 10 Theilen Wasser gelöst, stellen das Reagens dar.

31) **Chlorcalcium** (CaCl), n. F.: ($CaCl_2$), ist der Rückstand von der Bereitung des Salmiakgeists; er wird zur Trockne verdampft, stark erhitzt und die Masse warm in Gläser gefüllt, die gut verschlossen sein müssen. Dieses Chlorcalcium, welches in eisernen Gefässen dargestellt werden kann, ist aber immer alkalisch, für manche Zwecke daher unbrauchbar. Um es neutral zu erhalten, säuert man ganz leicht die filtrirte wässrige Lösung mit Salzsäure an und verdampft die Masse in einer Platin- oder Silberschale zur Trockne. Für das flüssige Reagens löst man 1 Theil in 6 Theilen Wasser. Es wird öfter auch in festem Zustande angewandt.

32) **Gypswasser** (schwefelsaure Kalkerde, ($CaO, SO_3 + 2HO + aq$), n. F.: ($CaSO_4 + 2H_2O + aq$). Man pulvert reinen Alabaster oder Frauen- eis und füllt einige Gramme in ein Glas, in welches man die etwa hundertfache Menge Wasser dazu giesst. Es wird öfter geschüttelt, Ungelöstes bleibt am Boden des Glases und hindert nicht das Klarabgiessen der Flüssigkeit.

33) **Chlorkalk** ($CaCl + CaO, ClO$), n. F.: ($2CaClOHO + CaCl_2 + 2H_2O$). Der käufliche Chlorkalk muss gut aufbewahrt werden, und beim Auflösen in Wasser einen mässigen Chlorgeruch, beim Zugiessen von etwas Salzsäure eine starke Chlorentwicklung zeigen.

34) **Schwefelsaure Bittererde** ($MgO, SO_3, HO + 6aq$), n. F.: ($MgSO_4 + 7H_2O$). Bittersalz. Das käufliche wird in Lösung verwendet.

35) **Schwefelsaures Eisenoxydul** ($FeO, SO_3, HO + 6aq$), n. F.: ($FeSO_4 + 7H_2O$). Eisenvitriol. Käuflicher Eisenvitriol wird geprüft, ob er zinkfrei ist, dann mit destillirtem Wasser und etwas blankem Eisen gekocht und die heisse Lösung rasch in Weingeist filtrirt oder dem Filtrat etwas Weingeist zugefügt; man sammelt das Krystallpulver, lässt es zwischen Fliesspapier liegen, bis es nicht mehr feucht ist und bewahrt es dann in wohlverschlossenen Gefässen auf. Einer Lösung setzt man zweckmässig einige blanke Eisenstücke und einige Tropfen Schwefelsäure zu, um Oxydation zu verhindern.

36) **Eisenchlorid** (Fe_2Cl_3), n. F.: (Fe_2Cl_6). Man bringt in 6fach verdünnte Salzsäure so viel Eisendraht oder Nägel, dass die Säure nicht alles zu lösen vermag, und filtrirt die Lösung, nachdem die Wasserstoffgasentwicklung aufgehört, bringt sie in einen Kolben und leitet so lange Chlorgas ein, bis eine Probe Kaliumeisencyanid nicht mehr durch einen Tropfen der Lösung blau gefärbt wird.

37) **Kaliumeisencyanür**, gelbes Blutlaugensalz, blausaures Eisenkali, Ferrocyankalium (2Ka Cy, Fe Cy + 3aq), n. F.: ($K_4 Fe C_6 N_6 + 3H_2O$); findet sich im Handel rein genug. Wird in 10 Theilen Wasser gelöst, als Reagens gebraucht.

38) **Kaliumeisencyanid**, rothes Blutlaugensalz, Ferridcyankalium (3Ka Cy, $Fe_2 Cy_3$), n. F.: ($K_6 Fe_2 C_{12} N_{12}$), kommt hinlänglich rein im Handel vor; lässt sich aber bereiten, indem man in die Lösung des gelben Blutlaugensalzes Chlorgas bis zur Sättigung leitet, das heisst so lange, bis sie mit Eisenchloridlösung nicht mehr einen blauen Niederschlag erzeugt, dann erhitzt, filtrirt und zum Gebrauch aufbewahrt.

39) **Nitroprussidnatrium** wird erhalten durch Kochen von Kaliumeisencyanür mit verdünnter Salpetersäure, bis Eisenoxydulsalzlösung von einem Tropfen der mit HNO_3 (Salpetersäure) gekochten Probe nicht mehr gebläut wird, genaues Neutralisiren mit kohlensaurem Natron, Kochen, Filtriren, Krystallisiren und Trennen von dem gleichzeitig ausgeschiedenen Salpeter. Es stellt rubinrothe Krystalle dar.

40) **Zinnchlorür**, Zinnsalz, (Sn Cl + 2 aq), n. F.: ($SnCl_2 + 2H_2O$); findet sich im Handel und gewöhnlich hinlänglich rein zu unsern Zwecken. Es kann entweder das vorher geprüfte käufliche (siehe Zinnsalze) gebraucht oder das Salz dargestellt werden durch Auflösen reiner Zinnspähne in starker Salzsäure unter Erwärmen und mit der Vorsicht, dass mehr Zinn vorhanden ist, als die Säure zu lösen vermag. Die Lösung wird filtrirt mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden, verdünnt und in eine Flasche gebracht, worin sich einige Stückchen Zinn befinden. Das Auflösen des käuflichen Zinnsalzes wird ebenfalls unter Zusatz von etwas Salzsäure vorgenommen, und in die Lösung Zinnfolie geschüttet, über welcher sie stehen bleibt.

41) **Zinnchlorid** ($SnCl_2$), n. F.: ($SnCl_4$). In die Lösung des vorigen Salzes wird Chlor geleitet, bis es nichts mehr aufnimmt, öfter geschüttelt, erwärmt zur Verjagung überschüssigen Chlors, verdünnt, wenn nöthig filtrirt und aufbewahrt. Ist indessen auch käuflich zu haben.

42) **Essigsaures Bleioxyd**, Bleizucker (Pb O, $C_4 H_3 O_3$, 3 aq), n. F.: ($Pb C_4 H_6 O_4 + 3 H_2O$). Reiner käuflicher Bleizucker wird in der etwa 10—12fachen Menge heissen destillirten Wassers gelöst und gut verstopft aufbewahrt.

43) **Basisch essigsaures Bleioxyd**, Bleiessig (3 Pb O, $C_4 H_3 O_3$), n. F.: ($Pb_3 C_4 H_6 O_6$). Es werden fein geriebene Bleiglätte und Bleizucker, von

jedem 1 Theil, mit der 5- oder 6fachen Wassermenge übergossen, die Flasche verstopft, längere Zeit an einen mässig warmen Ort gestellt, öfter geschüttelt und, wenn der Bodensatz weiss ist, die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen und aufbewahrt.

44) **Schwefelsaures Kupferoxyd**, Kupfervitriol (CuO, SO_3, $HO + 4aq$), n. F.: ($CuSO_4 + 5H_2O$). Käuflich ziemlich rein zu erhalten, nöthigenfalls durch Umkrystallisiren gereinigt, wird in reinem Wasser gelöst, filtrirt, bei gelinder Wärme abgedampft, bis sich Krystalle bilden; diese sind in Lösung zu verwenden.

45) **Salpetersaures Quecksilberoxydul** (Hg_2O, $NO_5 + 2aq$), n. F.: ($Hg_2N_2O_6 + 2H_2O$). Es sind wenige Fälle seiner Anwendung zu unsern Zwecken. Wird bereitet durch Auflösen von Quecksilber in kalter reiner verdünnter und nicht überschüssiger Salpetersäure.

46) **Quecksilberchlorid**, Quecksilbersublimat ($HgCl$), n. F.: ($HgCl_2$). Ist käuflich zu haben, und in Lösung mit etwa 15 Theilen Wasser anzuwenden.

47) **Salpetersaures Silberoxyd**, Silberlösung (AgO, NO_5), n. F.: ($AgNO_3$). Eine Silbermünze oder sonst verarbeitetes Silber wird in Salpetersäure gelöst, die bläuliche (kupferhaltige) Lösung zum Trocknen abgedampft und in einer Porzellanschale geschmolzen, bis eine mit dem Glasstab herausgenommene Probe, in einem Probircylinder mit Wasser gelöst und klar von dem schwarzen Rückstand abgegossen, mit Aetzammoniak sich nicht mehr blau färbt. Die ganze schwarze Masse wird in heisses Wasser gebracht, filtrirt und zu qualitativen Prüfungen ziemlich stark verdünnt, zu andern in der vorgeschriebenen Concentration angewandt.

Da bei obigem Verfahren ein Silberverlust nicht zu vermeiden ist, so ist nachstehende Methode besser zu empfehlen. Man versetzt die salpetersaure Silberlösung mit Salzsäure oder Kochsalz und fällt alles Silber als Chlorsilber. Das Chlorsilber durch kräftiges Schütteln und Umrühren in cohärente, käseartige, schwere Flocken verwandelt, wird durch Decantation völlig ausgewaschen, hierauf mit Wasser, das einige Tropfen Salzsäure enthält, in eine Porzellanschale gebracht und einige Zinkblechstücke in diese eingetaucht. Das Chlorsilber wird dadurch zu metallischem Silber reducirt, und muss als solches mit destillirtem Wasser vollständig ausgewaschen werden, um alles Chlorzink zu entfernen. Da kleine Theilchen Zink sich ablösen und mit dem reducirten Silber vermengt bleiben könnten, so übergiesst man das graue Silberpulver mit etwas verdünnter Schwefelsäure und erwärmt das Ganze auf dem Wasserbade. Es wird auf diese Art alles Zink gelöst und schliesslich das metallische Silber nochmals mit warmem Wasser gut durch Decantation gewaschen, was sehr schnell geschieht. Das so gereinigte und noch feuchte Silber wird dann in Salpetersäure gelöst und die Lösung je nach Gebrauch entsprechend verdünnt.

48) **Platinchlorid** ($PtCl_2 + 2\,aq$), n. F.: ($PtCl_4 + 2\,H_2O$). Durch Lösen von reinen Platinabfällen in Salzsäure unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure, Abdampfen im Wasserbad zur Vertreibung freier Säure, Wiederlösen in destillirtem Wasser und abermaliges Abdampfen, was so oft wiederholt wird, als sich noch salpetrige Säuredämpfe entwickeln, darzustellen.

49) **Salpetersaures Palladiumoxydul** (PdO, NO_5), n. F.: (PdN_2O_6). Es wird Palladium in reiner Salpetersäure gelöst, die Lösung bis zur Syrupconsistenz abgedampft, dann mit Wasser unter Zusatz von wenig Salpetersäure verdünnt.

50) **Molybdänsaures Ammoniumoxyd** (NH_4O, MoO_3), n. F.: [$(NH_4)_2MoO_4$]. Man übergiesst Molybdänsäure mit Ammoniak, erwärmt bis zur Lösung der Säure, dampft ein, wodurch Krystalle von molybdänsaurem Ammon erhalten werden. Diese können entweder so aufbewahrt werden, oder man löst sie in reinem Wasser und bewahrt die Lösung als Reagens auf. Vor jedesmaligem Gebrauche (zur Prüfung auf Phosphorsäure) wird die Lösung mit Salpetersäure versetzt. Es ist nicht anzurathen, grössere Mengen des Reagens mit überschüssiger Salpetersäure versetzt aufzubewahren, wie es oft anempfohlen wird, da sich in einem so bereiteten Reagens immer Molybdänsäure abscheidet.

Um aus molybdänsäurehaltigen Lösungen, wie sie bei der Bestimmung der Phosphorsäure, besonders in Eisenhüttenlaboratorien, in grossen Mengen entstehen, die Molybdänsäure wieder zu gewinnen, werden die Lösungen in der Wärme mit phosphorsaurem Natron ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und mit Magnesiamischung gefällt. Das Filtrat davon liefert auf dem Wasserbade verdampft harte Stücken von molybdänsaurem Ammoniak, welche oberflächlich abgewaschen, wieder zur Anwendung gelangen.

51) **Nessler's Reagens.** Alkalinisches Kaliumquecksilber-Iodid ($I_2Hg, 2IK + nNaHO$). Dieses Reagens wird bereitet, indem man 50 Grm. Iod-Kalium in 50 C. C. heissem Wasser löst und von einer concentrirten heissen Lösung von 20—25 Grm. Quecksilberchlorid so viel zusetzt, bis der entstehende rothe Niederschlag sich nicht mehr auflöst. Nach dem Filtriren setzt man 150 Grm. Kalihydrat in 300 C. C. Wasser gelöst und noch 5 C. C. der Quecksilberchloridlösung hinzu und lässt klar absetzen, worauf die Flüssigkeit decantirt wird.

Das Nessler'sche Reagens erzeugt in einer Ammoniak oder ein Ammoniumsalz enthaltenden Flüssigkeit (woraus aber zweckmässig vorher die erdigen und metallischen Oxyde durch Zusatz von einem kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Natron abgeschieden worden waren) einen rothbraunen Niederschlag von Iod-Tetramercurammonium, oder bei sehr geringen Mengen von Ammoniak eine mehr oder weniger intensive gelbe Färbung.

Statt des Nessler'schen kann man auch zu demselben Zwecke das Bohlig'sche Reagens anwenden. Dieses letztere ist nichts anderes als eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid (Sublimat), zu welcher man nach und nach einige Tropfen von verdünnter Lösung von kohlensaurem oder doppeltkohlensaurem Kali gesetzt hat, bis der Anfangs entstehende Niederschlag nicht mehr sich lösen will. Die geklärte Lösung erzeugt in Flüssigkeiten, welche Ammoniak oder Ammoniumsalze enthalten (wobei dieselben Vorsichtsmassregeln wie beim Gebrauch des Nessler'schen Reagens zu beobachten sind), eine weisse Trübung oder selbst einen weissen Niederschlag von Quecksilberamidchlorür (sogenanntes weisses Quecksilberpräcipitat der Pharmacopoe).

52) **Einige Metalle**, wie reines Zink, zu Wasserstoffgasentwicklung für Arsenaufsuchung, Eisen in blanken Stücken, zuweilen metallisches Kupfer, Zinn, ebenfalls in blanken Stücken, dienen als Reagentien.

58) **Chlor** in Gasform oder in Wasser geleitet. Man übergiesst zu diesem Zwecke käuflichen Braunstein in Pulvergestalt oder haselnussgrossen Stücken mit roher Salzsäure in einem Kolben, wie er zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs dient, stellt ihn auf ein Wasserbad, erwärmt, und lässt das entwickelte, durch eine Waschflasche (wie Fig. 36 und 39, S. 33 und 37) gegangene, Chlor in das Gefäss streichen, worin sich der zu untersuchende Körper befindet, oder man leitet es in ein Gefäss mit Wasser und schüttelt dieses bei wohlverschlossen gehaltener Oeffnung öfters, um die Verschluckung zu beschleunigen. Das wässrige Chlor muss gut verschlossen und vor dem Lichte geschützt aufbewahrt werden; kann anstatt der Chlorkalkauflösung in vielen Fällen dienen.

54) **Iod.** Das käufliche wird in Weingeist gelöst und die Lösung als Reagens gebraucht.

55) **Indiglösung**. Man zerreibt einige Gramme guten Indigs, am besten reines Indigblau, möglichst fein und setzt demselben 4—6 Theile rauchende Schwefelsäure (sächsisches Vitriolöl) zu, lässt einen Tag bedeckt in mässiger Wärme stehen und verdünnt dann stark mit destillirtem Wasser.

56) **Curcumapapier.** Das Pulver der Curcumawurzel wird mit 4 Theilen Weingeist und 4 Theilen heissem Wasser übergossen und öfter mit dieser Flüssigkeit umgerührt, nach einigen Stunden filtrirt und in der gelben Flüssigkeit Streifen von dünnem weissem ungeleimtem Papier getränkt und getrocknet.

57) **Lacmustinctur** und **Lacmuspapier.** Es wird käufliches Lacmus zuerst mit starkem Alkohol ausgezogen und dann mit heissem Wasser extrahirt. Die wässrige Lösung wird bis zur Rothfärbung mit Schwefelsäure versetzt, dann Barytwasser im Ueberschuss zugefügt und unter Kochen Kohlensäure eingeleitet, schliesslich filtrirt.

Das blaue Lacmuspapier stellt man dar, indem man eine Por-

tion der Lacmustinctur in 2 Theile theilt, deren einem verdünnte Schwefelsäure unter fleissigem Umrühren so lange zusetzt, bis die Farbe eben roth werden will, dann die beiden Theile wieder zusammenmischt und weisse Streifen ungeleimten Papiers darin eintaucht, die getrocknet aufbewahrt werden.

Rothes Lacmuspapier. Man bereitet die Lösung wie für das blaue Papier, setzt ihr aber vor dem Färben des Papiers so lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis die rothe Nüance eintritt.

58) **Bleizuckerpapier** zum Nachweis von Schwefelwasserstoff wird bereitet, indem man in eine Bleizuckerlösung Streifen ungeleimten Papiers eintaucht, diese trocknet und aufbewahrt.

59) **Iodkaliumstärkepapier** dient zur Nachweisung von Chlor, Brom, Chlorkalk etc. Man löst 1 Th. Iodkalium in 20 Th. destillirtem Wasser, reibt mit dieser Flüssigkeit 1 Th. Stärke zusammen, erhitzt zum Kochen, lässt unter Umrühren erkalten und bereitet das Papier auf oben angegebene Weise.

60) **Iodsaures Kali-Stärkepapier** wird ganz auf vorige Weise bereitet, nur dass man statt Iodkalium iodsaures Kali nimmt. Dient zum Nachweis von schwefliger und salpetriger Säure.

61) **Fuchsinpapier.** Man tränkt ungeleimtes Papier mit einer schwachen Lösung von salzsaurem Rosanilin, trocknet und bewahrt die roth gefärbten Streifen auf. Durch Säuren wird das rothe Papier gelb gefärbt. Wird namentlich angewandt, um in Lösungen saurer Salze einen Ueberschuss von Säure nachzuweisen. Salze, die an und für sich einen sauren Charakter haben, verändern die Farbe des Fuchsinpapiers nicht. Ist aber freie Säure zugegen, so verschwindet die rothe Farbe und macht einer gelben Platz.

Ausser diesen werden noch Abkochungen von Campecheholz und Fernambucoholz, für sich oder auf Papierstreifen aufgefärbt, gebraucht, die ähnlich wie die oben genannten Farbstofflösungen bereitet werden.

Man kann sich auch kleiner Splitter von Rothholz bedienen, welche man in die zu prüfende Flüssigkeit bringt, wodurch dieselbe, wenn sie alkalisch ist, dunkelroth gefärbt wird. Bei Zusatz von Säure geht die rothe Farbe bei dem geringsten Ueberschuss von Säure in gelbgrün über.

Ferner sind als Indicatoren in der Alkalimetrie noch in Vorschlag gebracht worden: die Rosolsäure; das Phenolphtalein, welches in verdünnter wässriger oder angesäuerter Lösung vollkommen farblos ist, durch den geringsten Ueberschuss von freiem Alkali aber in Purpurroth übergeht; das Fluorescein, welches in alkalischen Flüssigkeiten fluorescirt, diese Eigenschaft aber durch die geringste Menge Säure verliert; das Tropaeolin, welches in alkalischer oder neutraler Lösung gelb färbt, beim geringsten Ueberschuss von Säure aber violett wird.

c) Normalflüssigkeiten und die übrigen nothwendigen Reagentien zur Titriranalyse.

§ 11. Die titrirten oder Normallösungen der Reagentien sind entweder rationelle oder empirische. Unter ersteren versteht man jetzt ziemlich allgemein nach *F. Mohr's* Vorschlägen: Lösungen, die bei einer Temperatur von 17,5° Cels. (= 14° R.) in einem Liter (= 1000 Cubikcentimetern) 1 Aequivalent (H = 1 und Wasser = HO, n. F.: H_2O) oder Atomgewicht wirksamer Substanz in Grammen ausgedrückt oder $^1/_{1000}$ Atom in 1 C. C. enthalten. Theils weil dieser Gehalt zu starke Lösungen lieferte, theils auch um neben diesen Normalflüssigkeiten noch solche zu haben, die feineres Austitriren, d. h. ein allmählicheres und darum schärfer beobachtbares Eintreten der charakteristischen Reaction ermöglichen, hat man noch Lösungen, die Zehntelnormalflüssigkeiten heissen. Es sind solche, in welchen in der Regel ein Zehntel Atom (in Grammen ausgedrückt und H = 1) auf den Liter Flüssigkeit enthalten ist. Einige Lösungen, die ebenfalls normale oder zehntelnormale genannt werden, enthalten nicht im Liter 1 Atom oder $^1/_{10}$ Atom wirksamer Substanz, sondern andere, übrigens auch auf stöchiometrischen Verhältnissen beruhende Quantitäten; z. B. giebt es deren, die so abgestimmt sind, dass der Verbrauch eines Cubikcentimeters einen Procent des in Lösung befindlichen Körpers, der bestimmt werden soll, andeutet. Wo eine solche Abweichung von der gebräuchlichen Nomenclatur stattfindet, wird im Nachfolgenden angegeben werden. Derartige Lösungen heissen empirische. Endlich bedarf man einiger Lösungen, deren Gehalt sich durch Einfluss des Luftsauerstoffs oder durch Berührung mit andern Stoffen ändert; von ihnen kann man nicht leicht einen festen Titre erhalten, sondern dieser wird immer vorher, ehe man eine Analyse vornimmt, bestimmt.

§ 12. **Die Normallösungen für Sättigungsanalysen** (Gehaltsbestimmung der alkalischen und einiger anderer basischen Körper und der Säuren, — Alkalimetrie und Acidimetrie).

1) **Normalkleesäure.** *F. Mohr* war es, der der Kleesäure als einem zweckmässigen Ausgangspunkt für Herstellung einer ganzen Reihe von Normalflüssigkeiten Eingang zu verschaffen gewusst hat. Die krystallisirte Säure, welche 3 Atome Wasser enthält, also die Zusammensetzung $C_2O_3 + 3\,aq$ und das Aequivalent 63 hat, n. F.: $C_2H_2O_4 + 2H_2O = 126$ (da zweiwerthig enthält das Liter $^1/_2$ Mol. oder 63), zeichnet sich nach ihm durch die gute Eigenschaft aus, dass sie im trocknen Zustande weder stark hygroskopisch ist, noch verwittert. Sie kann also leicht und sicher abgewogen werden. Sie ist ferner eine starke Säure, aus ihrer Lösung beim Erwärmen nicht zu verflüchtigen, die Lösung zersetzt sich nicht wie die der Weinsäure und Citronensäure. Die käufliche gepulverte

Kleesäure wird mit einer zur Lösung nicht ganz zureichenden Menge lauwarmen Wassers übergossen, die Lösung filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt; die Krystalle sammelt man auf einem Trichter und lässt sie nach vollständigem Abtropfen der adhärirenden Flüssigkeit auf einem Bogen Fliesspapier trocknen, bis sie vollkommen lose Stücke darstellen. Durch die unvollkommene Lösung erreicht man den Vortheil, dass die zuweilen in der käuflichen Kleesäure vorkommenden Spuren von Sauerkleesalz und von kleesaurem Kalk zurückbleiben. Die mit dieser Vorsicht umkrystallisirte Säure soll rein sein; gut ist es immerhin, man prüfe auf Platinblech über der Lampe, ob sie keinen Rückstand lässt. Sollte etwas zurückbleiben, so würde man durch wiederholtes Umkrystallisiren sie schliesslich rein darstellen. Von dieser Säure wägt man 63 Gramm ab, bringt sie ohne Verlust in die Literflasche und füllt dazu so viel destillirtes Wasser, dass die Säure sich vollkommen darin löst, dann mehr bis nahe zur Marke, bringt nun die Lösung auf 17,5° Cels. (wie oben § 7 bei Herstellung der Literflaschen angegeben worden) und tröpfelt aus einer Pipette so lange Wasser zu, bis die Flüssigkeitsoberfläche und die Marke in eine Ebene fallen. Aufbewahrt wird sie in einer Flasche mit gut schliessendem Glasstöpsel, und zum leichteren Erkennen mit einer rothen Etiquette versehen.

1 C. C. Normaloxalsäure	= 0,10357	Grm.	Pb
	= 0,02	-	Ca
	= 0,04357	-	MnO_2
	= 0,03165	-	$KMnO_4$
	= 0,056	-	Fe
	= 0,0655566	-	Au.

2) **Salpetersäure** als **Normalsäure** (sie und kohlensaurer Kalk als Grundlage zur Acidimetrie und Alkalimetrie). *Pincus* hält es für weit sicherer, anstatt der Kleesäure als Grundlage, d. h. als die durch Abwägung festgesetzte Normalsubstanz, den kohlensauren Kalk, der sich als isländischer Doppelspath vollkommen rein in der Natur findet, anzunehmen. Derselbe ist nicht hygroskopisch, und hat als Aequivalent die Zahl 50, die sich also durch Verdoppelung äusserst leicht in das Decimalsystem bringen lässt. Er benutzt dieses Salz in folgender Weise: Zuerst stellt er auf eine beliebig verdünnte Salpetersäure eine kohlensäurefreie Aetzkalilauge (die Natronlauge würde eben so gut entsprechen) so ein, dass zur Sättigung beider genau gleiche Volumina gebraucht werden, d. h. er setzt aus einer Bürette, zu einem abgemessenen Volum der Säure, Kalilösung, bis die der Säure zugefügte Lacmustinctur sich bleibend bläut, merkt sich das Verhältniss der beiden Flüssigkeiten und verdünnt diejenige davon, von welcher weniger gebraucht worden, in dem Verhältniss, dass bei Wiederholung des Sättigungsversuchs von beiden gleiche Volumina gebraucht werden. Es wird sodann etwa 1 Gramm kohlensaurer Kalk abgewogen, in eine Kochflasche gebracht und mit einem genau ge-

messenen Volum der Salpetersäure (die auf die Alkalilauge genau abgestimmt ist) übergossen, erwärmt, und die Kohlensäure durch Ansaugen ausgetrieben. Es wird begreiflich ein Ueberschuss der Säure angewendet.

Ist alle Kohlensäure verjagt, so wird mit der Kalilauge zurücktitrirt, um zu erfahren, wie viel von der Säure durch 1 Gramm kohlensauren Kalk gesättigt wurde. Gesetzt, es wären 20 C. C. Säure genommen worden und nun 14,7 C. C. Kalilauge nöthig gewesen, um die geröthete Flüssigkeit wieder blau zu färben, so haben 5,3 C. C. der Säure 1 Gramm kohlensauren Kalk = 2 Atom gesättigt; um die Säure nun normal, d. h. nach ihrem eigenen Atomgewichtsverhältniss so zu haben, dass je 1 C. C. $^1/_{1000}$ Atomgewicht jeder andern Säure und Base entspricht, hat man nur 530 C. C. derselben zu 2 Liter zu verdünnen, und ebenso die Kalilauge. 10 C. C. müssen jetzt genau 0,50 Gramm $CaCO_3 = ^1/_{100}$ Atom sättigen. Dasselbe Verfahren, das zur Titrestellung benützt wird, dient auch zur Controle, die eben so leicht wie einfach ist. Man wägt ein beliebiges Stückchen Kalkspath und bestimmt im Voraus, wie viel Säure man zur Sättigung bedarf; oder man tarirt den Kalk, bestimmt durch Titriren das Gewicht, und sieht nach, ob es wirklich so viel wiegt. *Pincus* versichert, auf letztere Weise mit Hülfe einer in Zwanzigstel C. C. getheilten Bürette ein solches tarirtes Stückchen Kalkspath öfter bis auf Bruchtheile eines Milligramms genau vorher bestimmt zu haben.

3) **Normalschwefelsäure.** Dieselbe dient anstatt der vorhergenannten Säuren zur Alkalimetrie z. B. in Sodafabriken, die sie fabriciren; sie dient ferner in einigen andern Fällen der Titriranalyse. Sie lässt sich am einfachsten darstellen aus käuflicher Schwefelsäure, die aber nicht salpetrige Säure enthalten soll, durch Verdünnen mit etwa dem doppelten Volum destillirten Wassers und Stehenlassen, bis die Flüssigkeit erkaltet und klar geworden ist. Diese Säure wird sorgfältig von dem schwachen, weisslichen, bleihaltigen Bodensatz abgehoben oder abgegossen und mit Normalalkalilösung titrirt. Der gefundene Titre giebt den Anhaltspunkt für das Maass der Verdünnung, die in dem Mischcylinder (Fig. 23, S. 22) unter Beobachtung der Temperatur vorzunehmen ist.

4) **Normalalkali.** Es dient *a*) Aetznatronlösung, *b*) Aetzkalilösung, *c*) kohlensaures Natron in Wasser gelöst, und einige andere minder allgemein gebrauchte Flüssigkeiten von alkalischer Reaction. Die erstere Flüssigkeit hat vor der zweiten den Vorzug, dass man sie sich leichter frei von schwefelsauren Salzen, Silicaten und Chlorverbindungen verschaffen kann, indem reines kohlensaures Natron leichter zu haben ist als kohlensaures Kali. *Mohr* beobachtete aber eine sehr missliche Eigenschaft an dieser Flüssigkeit. Wird sie einige Zeit in der Bürette stehen gelassen, so greift sie das Glas sehr stark an, die Büretten werden rissig, und man soll häufig das Zerspringen derselben unter lautem Krachen vernehmen. Eine Kalilösung von äquivalenter Stärke soll nach bisherigen

Erfahrungen diese Erscheinung weniger zeigen. *Mohr* erklärt, dass er im Verlauf mehrjähriger Erfahrung von dem Aetznatron ganz abgekommen sei, und empfiehlt das Aetzkali, möglichst rein aus geglühtem gereinigtem Weinstein dargestellt. Die beiden Aetzkalilösungen werden dargestellt durch Verdünnen starker reiner Lösungen, bis sie genau auf die Normalsäure eingestellt sind. Man pipettirt in ein Glas z. B. 10 C. C. Normalsäure, setzt Lacmustinctur, etwa 1 C.C. derjenigen, deren Bereitung oben angegeben, hinzu, und tröpfelt von der gegebenen Aetzkalilösung so lange hinein, bis die Farbenumwandlung vollkommen erfolgt ist. Sind z. B. 6,5 C. C. der Aetzkalilösung gebraucht worden, so werden, unter Beachtung der Normaltemperatur von 17,5^{0} C., in dem Mischcylinder (Fig. 23, S. 22) 650 C. C. der alkalischen Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, bis das Ganze 1 Liter misst. Eine Controle des Gehalts durch Titriren der verdünnten Normalflüssigkeit darf nicht versäumt werden. Die Aufbewahrungsart dieser Lösung ist sehr wichtig. Als die beste ist die anzusehen, dass man die Lauge in eine Glasflasche bringt, auf die ein durchbohrter, mit Wachs getränkter Kork gesetzt wird., in welchem eine unten enge, oben weitere Glasröhre, oder eine enge Glasröhre, die durch einen Kork mit einer weiteren verbunden ist, steckt, und in welche auf einem lockeren Baumwollepausch ein gepulvertes Gemenge von gleichen Theilen scharf getrocknetem Glaubersalz und Aetzkalk gefüllt wird. Statt dieses Gemenges kann auch Natronkalk angewendet werden. Es ist auf diese Weise Luftwechsel möglich, ohne dass Kohlensäure eintreten kann. (Fig. 40.)



Fig. 40.

1 C. C. Normalalkali mit 40 Grm. NaHO oder 56 Grm. KHO im Liter

	= 0,063	Grm.	HNO_3
	= 0,04	-	SO_3
	= 0,049	-	SO_4H_2
	= 0,068	-	$CaSO_4$
	= 0,086	-	$CaSO_4, 2H_2O$
	= 0,03646	-	HCl

$= 0,063$ Grm. $C_2H_2O_4 + 2H_2O$
$= 0,12811$ - C_2HKO_4
$= 0,13611$ - $KHSO_4$.

Das kohlensaure Natron als Normalflüssigkeit ist eigentlich das am häufigsten in Gebrauch gekommene Mittel. Es lässt sich gegen dasselbe nur das einwenden, dass bei Zusatz einer Säure Kohlensäure ausgetrieben wird, die aber grösstentheils zur Bildung von doppeltkohlensaurem Natron dient, bis auch dies Salz durch weitern Zusatz von Säure zerlegt wird. Die freie Kohlensäure wirkt aber auf das Lacmuspigment ebenfalls ein, indem dasselbe aus Blau zuerst in Violett übergeht, während bei Anwendung ätzender Alkalien der Uebergang in die zwiebelrothe Färbung plötzlicher erfolgt, also auch deutlicher zu beobachten ist.

Durch Erhitzen zum Kochen wird übrigens die Kohlensäure leicht ausgetrieben und in der heissen Flüssigkeit ist die Veränderung der Färbung leicht wahrzunehmen.

Soll eine alkalimetrische Bestimmung Abends, bei Kerzen-, Lampen- oder Gaslicht ausgeführt werden, dann tritt die Schwierigkeit auf, dass die am Tage blaue oder violette Lacmustinctur bei künstlichem Lichte ebenfalls roth erscheint und daher die durch die Reagentien erfolgte Veränderung der Farbe sehr schwer deutlich zu erkennen ist.

Diesem kann jedoch abgeholfen werden, indem man den Versuch in einem dunklen, nur durch monochromatisches Licht erleuchteten Lokale vornimmt.

Das monochromatische Licht stellt man leicht dar durch einen Bunsen'schen Gasbrenner mit nichtleuchtender Flamme, in welcher ein zu einem spiralförmigen Oehr gebogener und mit einem Teig von zerriebenem Kochsalz und Wasser bestrichener Platindraht erhitzt wird.

Bei dem auf diese Weise erhaltenen intensiv gelbem Lichte erscheint die rothe Lacmustinctur farblos wie Wasser, die blaue Tinctur hingegen schwarz und undurchsichtig wie Tinte.

Um die alkalimetrische Lösung von kohlensaurem Natron darzustellen, wird in einem Platintiegel reines kohlensaures Natron schwach geglüht und 53 Gramm davon in soviel Wasser gelöst, dass die Lösung, bei $17,5^0$ C. gemessen, genau einen Liter ausmacht.

Andere Vorschläge von normalalkalischen Flüssigkeiten sind:

Aetzammoniak, dessen Flüchtigkeit und die dadurch veranlasste Gefahr der Schwächung des Titre anempfehlen es nur $^1/_2$ normal vorräthig zu halten.

Kupferoxydammoniak, oder vielmehr schwefelsaures Ammoniak mit Kupferoxydammoniak, hat einige Vorzüge. Man bereitet die Flüssigkeit durch Lösung reinen Kupfervitriols in destillirtem Wasser, Versetzen mit Aetzammoniak, und Zufügen einer so grossen Menge des letztern, bis der blassgrüne Niederschlag sich beinahe aber nicht vollständig wieder gelöst hat. Hierdurch wird vermieden, dass ein Ueber-

schuss von freiem Ammoniak in die Lösung komme. Mit der Anwendung des Kupferoxydammoniaks wird ein neues Erkennungsmerkmal der Sättigung in die Acidimetrie eingeführt; dies besteht nicht in einer Farbenveränderung, sondern in dem Eintreten eines Niederschlags von blassgrünem basischem Kupfersalz. Der Vorschlag, diese Verbindung als acidimetrische Normalflüssigkeit anzuwenden, ist zuerst von *Kieffer* gemacht worden.

§ 13. **Normallösungen für Fällungsanalysen.**

5) **Zehntelnormale Silberlösung.** Es wird zuerst Feinsilber dargestellt, was am einfachsten, wenn auch mit einigem obwohl unbedeutendem Verlust, durch Glühen reinen gut getrockneten Chlorsilbers mit entwässerter Soda in einem hessischen Tiegel vorgenommen werden kann. Das Aequivalent des Silbers ist = 107,95; um Zehntellösung zu machen bedarf es daher 10,795 Gramm. Diese richtig abgewogene Menge wird in reiner verdünnter Salpetersäure in einer mit einem Uhrglas bedeckten Kochflasche aufgelöst. Die nach unten gekehrt gewesene convexe Seite des Uhrglases, sowie die Kochflasche werden nach dem Entleeren der letzteren in die Litermessflasche gut mit destillirtem Wasser nachgespült, und bis zu 1 Liter (bei der Temperatur von 17,5° C. gemessen) nachgefüllt.

1 C. C. Normalsilberlösung
= 0,03646 Grm. HCl
= 0,03546 - Cl als HCl gemessen
= 0,05846 - $NaCl$
= 0,026 - CN als KCN, $AgCN$
= 0,06511 - CNK
= 0,127 - I
= 0,063 - HNO_3 als Chlorid gemessen
= 0,014 - N aus org. Subst. als NH_4Cl gemessen
= 0,017 - H_2S.

6) **Zehntelnormale Kochsalzlösung.** Man kann sich reines Chlornatrium ($NaCl$) darstellen durch Auflösen des käuflichen in Wasser und Versetzen mit Chlorbarium bis zur vollständigen Fällung aller Schwefelsäure. Es wird etwas mehr als die hierzu nothwendige Menge Chlorbariumlösung zugesetzt, und der Ueberschuss des Baryts, der Kalk und die Magnesia durch Zusetzen von einer Lösung reinen kohlensauren Natrons bis zur schwach alkalischen Reaction und Kochen des Gemisches gefällt. Der filtrirten Lösung wird etwas reine Chlorwasserstoffsäure zugegeben, bis sie schwach sauer reagirt, dann gelinde eingedampft, bis sich eine schwache Salzhaut bildet, und zum Krystallisiren stehen gelassen. Die Krystalle werden auf einem Trichter gesammelt, nach einigem Abwaschen auf einem Bogen Fliesspapier getrocknet, zerrieben und in einer Schale über freiem Feuer unter stetem Umrühren stark ausgetrocknet, und in trocknen wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Das Aequivalent des Chlornatriums ist = 58,46. Der Regel nach müssen also auf 1 Liter zehntelnormale Lösung 5,846 Gramm Kochsalz kommen. Wenn indessen die Kochsalzlösung, wozu sie wirklich vorzugsweise gebraucht wird, zur Silberbestimmung z. B. in Silberprobiranstalten dienen soll, so wird sie so abgestimmt, dass 100 C. C. genau hinreichen, um 1 Gramm Feinsilber aus seinèr Lösung zu fällen. Ein Liter = 1000 C. C. muss also 10 Gramm Silber entsprechen. Das Aequivalent des Silbers ist = 107,95; dies verhält sich zu 58,45, d. i. einem Aequivalent Chlornatrium = 100 : 54,14. Ein Liter Lösung soll aber nur $^{100}/_{10}$ Gramm feinem Silber oder 100 C. C. 1 Gramm Feinsilber entsprechen; die zehntelnormale Kochsalzlösung hat daher 5,414 Gramm im Liter zu enthalten. Diese Menge wird abgewogen in die Litermessflasche gebracht, destillirtes Wasser unter Umschütteln, aber Vermeidung von Verlust bis zur Lösung des Salzes, sodann bis nahe zur Marke zugesetzt, und nachdem die Normaltemperatur von 17,5° C. eingetreten ist, genau bis zum Aichstrich gefüllt. Die geschüttelte Flüssigkeit wird dann auf die Weise geprüft, dass man sich eine Lösung von 1 Gramm Feinsilber in Salpetersäure darstellt, welche mit 100 C. C. der Kochsalzlösung zusammengebracht, nach dem Erwärmen und Schütteln über dem weisslichgrauvioletten Niederschlag eine klare Flüssigkeit bildet, die weder durch Kochsalzlösung noch durch Silberlösung getrübt werden darf. In Silberprobiranstalten bedarf man grösserer Mengen dieser Lösung, die am leichtesten dargestellt werden, wenn man zuerst eine Normallösung macht und aus dieser die Zehntellösung. Das Verfahren in solchen Anstalten ist etwas abweichend von dem in den chemischen Laboratorien üblichen, in welch letztern, der Uebereinstimmung mit andern Normalflüssigkeiten wegen, man gewöhnlich $^1/_{10}$ Aeq. = 5,846 Gramm Kochsalz in den Liter Zehntelnormallösung bringt.

7) **Zehntelnormale Rhodanammoniumlösung.** Das Rhodanammonium ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich beim Erhitzen leicht, so dass es in der Wärme nicht getrocknet werden kann; man kann daher den Titre der Lösung nicht durch Abwägen einer bestimmten Menge, sondern muss denselben empirisch feststellen, was mit Hülfe der Zehntelnormalsilberlösung geschieht. — Zu dem Ende werden 8 Gramm, oder wenn das Salz sehr feucht ist, 8,6 Gramm Rhodanammonium pro Liter Wasser gelöst. Man lässt diese Lösung aus einer Bürette zu 50 C. C. Zehntel-Normalsilberlösung fliessen, die vorher mit ca. 200 C. C. Wasser verdünnt und mit etwas Salpetersäure und 5 C. C. einer kaltgesättigten Eisenammoniakalaunlösung versetzt ist. Sollte die Farbe des Eisenoxydsalzes sich bemerkbar machen, so wird noch etwas Salpetersäure zugesetzt. — Man fährt mit dem Zusatz der Rhodanlösung so lange fort, bis alles Silber als Rhodansilber ausgefällt ist, der flockige Niederschlag sich rasch in der vollkommen klaren Flüssigkeit abgesetzt hat und der nächste Tropfen eine schwach lichtbräunliche Färbung hervorbringt. — Aus der ver-

brauchten Menge der Rhodanlösung wird die vorzunehmende Verdünnung um sie zehntelnormal zu erhalten berechnet. — Hätte man z. B. 49,1 C. C. gebraucht, so würden zu je 491 C. C. der Lösung noch 9 C.C. Wasser zugesetzt werden müssen. 1 Gramm Silber gebraucht zur vollständigen Ausfällung 0,704 Gramm reines Rhodanammonium. — Handelt es sich ausschliesslich um die Bestimmung des Silbers, so giebt man der Rhodanlösung zweckmässig eine solche Stärke, dass 1 C. C. derselben, eine Gewichtseinheit, ein Centigramm Silber anzeigt.

8) **Chlorbariumlösung.** Sollte das Chlorbarium nicht rein sein, so kann es leicht durch Umkrystallisiren rein erhalten werden.

Die Schwerlöslichkeit des salpetersauren Salzes verhindert seine Anwendbarkeit als Normallösung; man könnte zwar eine $^1/_2$ Normallösung bereiten.

1 C. C. Normalbariumlösung durch Lösung von 122 Grm. Cl_2Ba, $2H_2O$ in 1 Liter Wasser dargestellt entspricht

= 0,04 Grm. SO_3
= 0,049 - H_2SO_4
= 0,068 - $CaSO_4$.

9) **Zehntelnormale Kupfervitriollösung.** Das Aequivalent des Kupfervitriols (CuO, $SO_3 + 5aq$) ist = 124,68, n. F.: ($CuSO_4 + 5aq$); zur Zehntellösung werden daher 12,468 Gramm reiner trockner Krystalle gewogen und in der Literflasche gelöst und verdünnt, bis ein Liter Flüssigkeit von der Normaltemperatur 17,5° C. gebildet ist.

1 C. C. Normalkupferlösung

= 0,052 Grm. CN
= 0,054 - HCN
= 0,130 - KCN.

10) **Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd** (HgO, NO_5), n. F.: ($Hg[NO_3]_2$), zehntelnormal. Man stellt sich das in Auflösung zu bringende Salz dar, durch mehrmaliges Umkrystallisiren des salpetersauren Quecksilberoxyduls, Entfernen der Mutterlaugen und Wiederlösen in salpetersäurehaltigem destillirtem Wasser. Eine etwas mit Salpetersäure versetzte Lösung dieses Salzes wird sodann in einer Porzellanschale zum Kochen erhitzt und allmählich Salpetersäure zugesetzt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Man dampft, um die freie Säure zu verjagen, bis zur Syrupsconsistenz ab, löst in Wasser auf und filtrirt. Um die Flüssigkeit zu titriren, werden 10 C. C. der zehntelnormalen Kochsalzlösung in ein Glas gebracht, einige Körnchen rothes Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanid) zugefügt, und nun von der Quecksilberoxydsalzlösung hinzupipettirt, bis ein Niederschlag erfolgt, der auch nach dem Schütteln bleibt. Der Verbrauch der Lösung in Zehntel-Cubikcentimetern giebt die Volumprocente an, die von der Flüssigkeit zu nehmen sind, um die Normallösung herzustellen.

11) **Zehntelnormale Lösung von schwefelsaurem Kali.** Es wird schwefelsaures Kali (neutrales) durch Umkrystallisiren gereinigt, die Krystalle zerrieben, getrocknet und in einer Schale erhitzt. Hiervon werden 8,711 Gramm abgewogen und auf die mehrfach angegebene Weise zu einem Liter Flüssigkeit verdünnt.

12) **Zehntelnormale Quecksilberchloridlösung.** Es werden 13,546 Gramm Quecksilberchlorid unter den wiederholt angegebenen Cautelen in 1 Liter destillirtem Wasser gelöst.

13) **Uranlösung** ($Ur_2 O_2 [C_2 H_3 O_2]_2$). Sie dient nur zur Bestimmung der Phosphorsäure, ihr Titre muss auf diese gestellt sein. Als Ausgangspunkt geht man zweckmässig vom Uranacetat aus, das in grossen grüngelben Krystallen käuflich zu haben ist. Das Salz krystallisirt mit verschiedenem Wassergehalte, so dass es rathsam ist, eine beliebige mit Natriumacetat versetzte Lösung mit Normalphosphat zu stellen.

14) **Weingeistige Seifenauflösung zur Härtebestimmung des Wassers.** Die Flüssigkeit wird auf ganz empirischem Wege titrirt. Es werden 30 Gramm weisse getrocknete Marseillerseife in 3 Liter starkem Weingeist von 90 Vol. % (= 0,833 sp. G.) gelöst; ist die Flüssigkeit trübe, so wird filtrirt. Von dieser Lösung werden 200 Gramm genommen, mit 150 Gramm Wasser und 130 Gramm Weingeist von 0,921 sp. Gewicht gemischt und in nachfolgender Weise auf eine normale Kalklösung eingestellt. Die Kalklösung bereitet man sich durch Abwägen von 0,2143 Gramm isländischem Doppelspath, Lösen in Salzsäure und Verdampfen alles Säureüberschusses (das Auflösen und Verdampfen hat in einer Kochflasche, die etwas geneigt gestellt ist, zu geschehen, damit kein Verlust durch Spritzen erfolge) und Wiederlösen des Chlorcalciums in 1 Liter destillirtem Wasser. Der Gehalt an Kalkerde entspricht im Liter Flüssigkeit 120 Milligrammen. Es wird von dieser Lösung $^1/_{10}$ Liter, also 100 C. C., abgemessen und mit der Seifenlösung aus einer Bürette so lange unter abwechselndem Schütteln in einem mit Glaspfropf versehenen Glase versetzt, bis (siehe Wasserhärtebestimmung) ein bleibender Schaum entsteht. Ist die Seifenlösung richtig beschaffen, so sollen 45 C. C. derselben zur Hervorbringung dieses Resultates gerade hinreichen. Aus dem Verbrauch erfährt man, ob sie verdünnt werden müsse; dies geschieht durch Zusatz von Weingeist. Waren z. B. nur 40 C. C. für die 100 C. C. Normalkalklösung nöthig, so sind 8 Volumina der Seifenlösung mit 1 Volum Weingeist zu verdünnen.

§ 14. **Normallösungen** für **Oxydations-** und **Reductionsanalysen.**

15) **Chamäleonlösung**, d. i. übermangansaures Kali, n. F.: ($K Mn O_4$). Man bereitet sich dieses Salz ($Ka O, Mn_2 O_7$) durch Zusammenschmelzen von 8 Theilen Braunstein, 10 Theilen Kalihydrat und 7 Theilen chlorsaurem Kali. Am besten verfährt man in der Weise, dass

man reinen Pyrolusit mit so viel wässriger Aetzkalilösung, dass deren Gehalt an Kalihydrat dem oben angegebenen Verhältnisse entspricht, mengt, das chlorsaure Kali zusetzt und das Ganze bis zur Trockne verdampft. Das trockne Gemenge wird in einem hessischen Tiegel unter Umrühren mit einem eisernen Spatel erhitzt; es wird allmählich dickflüssiger und bröcklig; höher als bis zur dunkeln Rothgluth lässt man die Erhitzung nicht steigen. In diesem Stadium nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und entleert ihn; er kann sofort zu einer zweiten Schmelzung dienen. Das Salzgemenge pulvert man gröblich und kocht es mit viel Wasser aus, wobei sich seine grüne Farbe unter Bildung eines Bodensatzes in Rothviolett umwandelt.

Diese Umwandlung wird sehr zweckmässig durch Einleiten von Chlor in die grüne Lösung begünstigt, wodurch die Ausbeute an Kaliumpermanganat nicht unbeträchtlich vermehrt wird. Nachdem man einige Zeit hat stehen lassen, wird die klare Flüssigkeit abgegossen und zur Krystallisation verdampft. Durch Umkrystallisiren kann das Salz ganz rein erhalten werden. Filtriren darf man eine Lösung desselben nicht, weil das Chamäleon durch Berührung mit organischen Substanzen zersetzt wird; aus dem gleichen Grunde darf es auch nicht mit dem Kautschukschlauch der Quetschhahnbürette in Berührung gebracht werden, sondern man bedient sich der Ausgussbürette mit Blaserohr (Fig. 24 S. 23). Zweckmässiger zieht man die Mohr'sche oder die Geissler'sche Bürette mit Glashahn (Fig. 29 u. 30 S. 26) in Gebrauch. Zum Aufbewahren der Lösung dient eine Flasche, die mit doppelt durchbohrtem Kork versehen ist, durch welchen zwei Glasröhren von ähnlicher Gestalt wie bei den Spritzflaschen gesteckt sind. Durch Einblasen von Luft kann man, ohne die Flasche zu öffnen und zu neigen, beliebige Quantitäten der Flüssigkeit klar abzapfen.

Die Titrestellung des Chamäleon hat insofern Schwierigkeiten, als sich die Flüssigkeit nicht ganz unverändert erhalten lässt. Man thut darum am besten, eine Lösung von zweckmässiger Concentration darzustellen und deren Gehalt immer kurz vor der Vornahme einer Analyse zu prüfen. Eine solche Lösung, die sich auch lange Zeit in gut verschlossenen Gefässen unverändert erhält, bekommt man durch Auflösen von 5,65 Gramm des im Handel zu beziehenden krystallisirten reinen übermangansaurem Kalis in 1 Liter Wasser. 1 C. C. davon entspricht nahezu 0,01 Gramm Eisen. Zur Prüfung derselben kann sehr gut die oben (1) erwähnte Normalkleesäure dienen. Sie wird durch das übermangansaure Kali unter Bildung von Manganoxydul oxydirt, indem aus je 1 Aeq. Kleesäure 2 Aeq. Kohlensäure gebildet werden. Damit das Manganoxydul nicht niederfalle und die Flüssigkeit trübe, was eine Erschwerung der genauen Beobachtung der Reaction zur Folge hätte, wird die Kleesäure vorher stark angesäuert. Dies geschieht mit verdünnter Schwefelsäure. Bei den Analysen thut man am besten, geradezu auf den Kleesäuretitre

zurückzuführen, das heisst für jeden C.C. Kleesäure, der von einer gewissen Anzahl Cubikcentimetern des Chamäleon zerstört wird, $^1/_{1000}$ Aeq. Sauerstoff in Rechnung zu bringen, weil im Liter 1 Aeq. Kleesäure enthalten ist, welcher 1 Aeq. Sauerstoff zur Kohlensäurebildung aufnimmt. Wenn also z. B. gefunden wurde, dass 40 C.C. Chamäleonlösung gebraucht wurden, um die Reaction in 10 C.C. pipettirter Lösung von Normalkleesäure, die mit verdünnter Schwefelsäure versetzt worden, zu beendigen, so setzt man bei der Berechnung der Analyse jedesmal 4 C.C. verbrauchter Chamäleonlösung für 1 C.C. Normalkleesäure. Das Weitere wird sich in den einzelnen Fällen ergeben. Die Kleesäure bewirkt nicht augenblicklich die Entfärbung der Chamäleonlösung, sondern erst nach einigen Secunden, und besser bei gelindem Erwärmen. Als das Ende der Reaction ist anzusehen, dass die letzten Tropfen Chamäleonlösung nicht mehr entfärbt werden.

Die Entfärbung des Chamäleon geht rascher vor sich durch Eisenoxydulsalze. Der Eisenvitriol ist zu unbeständig, d. h. man ist zu sehr der Gefahr ausgesetzt, dass er sich in Lösung auf anderem Wege als aus dem Chamäleon oxydire. Besser hält man sich die Doppelsalze aus schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd; *Mohr* empfiehlt dieselben daher in seinem Handbuch der Titrir-Analyse als Reductionsmittel (siehe unten 21). Um eine Normallösung zu machen, würden von dem Ammoniumdoppelsalz (NH_4O, SO_3, FeO, $SO_3 + 6\,aq$), n. F.: ($[NH_4]_2SO_4$, $FeSO_4 + 6\,aq$), nachdem es gut getrocknet worden, 2 Aequivalente, d. i. 392 Gramm nöthig sein, da je 2 Aeq. FeO 1 Aeq. Sauerstoff aufnehmen, um 1 Aeq. Fe_2O_3 zu bilden. In Lösung hält es sich jedoch nicht längere Zeit. Um den Titre des Chamäleon damit zu stellen, wird eine beliebige kleine Menge abgewogen in saure Lösung gebracht und so lange Chamäleonlösung zugesetzt, als noch Entfärbung derselben erfolgt. Das Salz enthält genau $^1/_7$ seines Aequivalentgewichtes metallisches Eisen. Bringt man also etwa 7 Gramm des Salzes in Lösung, so entspricht die Menge des zu seiner Oxydation nöthigen Chamäleon 1 Gramm Eisen, und 7×7 Gramm $= 49$ des Doppelsalzes würde 1 Gramm Sauerstoff entsprechen, weil 1 Aeq. metallisches Eisen den 7. Theil seines Gewichtes Sauerstoff bedarf, um aus dem oxydulirten in den oxydirten Zustand gebracht zu werden.

Am schnellsten geschieht die Titrestellung der Chamäleonlösung durch metallisches Eisen. Man löst 0,1 bis 0,2 Gramm rostfreien Klavierdraht unter Abschluss der Luft in einem Kölbchen in verdünnter Schwefelsäure auf, verdünnt darauf mit gekochtem destillirtem Wasser und lässt die Chamäleonlösung bis zur schwachen Rothfärbung zufliessen. Da im Durchschnitt der Eisendraht 0,4 % Kohlenstoff enthält, so bringe man für jedes Gramm Draht nur 0,996 Gramm Eisen in Rechnung.

1 C.C. Normalpermanganat oder 1 C.C. Normaleisenoxydul oder Oxalsäure =

0,056	Grm.	Fe
0,072	-	FeO
0,42244	-	$K_4FeCy_6, 3H_2O$
0,0235	-	HNO_2
0,063	-	$C_2H_2O_4$.

16) **Arsenigsaures Natron, zehntelnormales.** Man prüft die käufliche arsenige Säure (AsO_3), n. F.: (As_2O_3) auf ihre Flüchtigkeit in einem kleinen Platinlöffelchen oder auf einem Platinblech über einer Weingeistlampe, und mit Vermeidung etwas von den Dämpfen einzuathmen. Ist ein Stückchen des in Brocken vorkommenden sogenannten Arsenikglases völlig flüchtig, so gilt es als rein genug. Man zerreibt dasselbe zu einem zarten Pulver und bewahrt es in einem weithalsigen, gutverschlossenen und deutlich signirten Glase auf. Vor dem Abwägen trocknet man eine Portion der Säure unter einer Glocke, unter welcher zugleich ein Glas mit gut getrocknetem Chlorcalcium steht. Zur Darstellung der Zehntellösung bedarf es auf den Liter Flüssigkeit die Hälfte eines Zehnteläquivalents der Säure in Grammen. Die Hälfte eines Zehnteläquivalents, weil 1 Aequivalent arseniger Säure 2 Aequivalente Sauerstoff aufnehmen muss, um sich in Arsensäure zu verwandeln, ein halbes Aequivalent, also 1 Aeq. Sauerstoff braucht. Das Aequivalentgewicht der arsenigen Säure ist 99, die Hälfte eines Zehntels also 4,95. Dieses Quantum wird ohne Verlust in eine Kochflasche gebracht (um der Reinheit sicher zu sein), 10 Gramm doppeltkohlensaures Natron und Wasser zugesetzt und erhitzt. Die nach einiger Zeit klar gewordene Lösung bringt man in die Literflasche, spült die Kochflasche sauber nach und verdünnt unter den mehrfach genannten Vorsichtsmaassregeln bis auf 1 Liter Flüssigkeit. Sie hält sich, wenn sie ganz rein ist, lange Zeit unverändert. Es ist unerlässlich, dass die arsenige Säure frei von Schwefelarsen und das kohlensaure Natron frei von Schwefelnatrium und schwefligsaurem Natron sei; diese oxydirbaren Körper nehmen O auf und tragen solchen auch auf die arsenige Säure über.

1. C.C. Normallösung entspricht:

= 0,127	Grm.	Iod
= 0,03546	-	Cl
= 0,07146	-	$CaCl_2O_2$
= 0,07446	-	$NaClO$
= 0,0017	-	H_2S.

17) **Unterschwefligsaures Natron.** Dies Salz ($NaO, S_2O_2 + 5HO$) n. F.: ($Na_2S_2O_3 + 5H_2O$), hat das Aequivalent 124. Es entsteht bei Einwirkung freien Iods auf unterschweflige Säure, Tetrathionsäure ($2S_2O_2 + I + HO = S_4O_5 + IH$), also entsprechen 2 Aequivalente (248) des Salzes 1 Aeq. Iod. Zur $^1/_{10}$ Normallösung bedarf es daher $\frac{248}{10} = 24,8$ Gramm des Salzes. Die Auflösung hat bei Normaltemperatur 17,5°C. zu

geschehen und die farblose Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren. Es ist zweckmässig, diese Lösung nicht auf 1000 C.C., sondern etwa auf 900 C.C. zu stellen, dann die Controle vorzunehmen und nach Maassgabe derselben zu verdünnen. Die Controle des Titre geschieht mit $^1/_{10}$ normaler Iodlösung. Man vergleiche die folgende Nummer: Iodlösung. Jene enthält im Liter 12,7 Gramm Iod, also im C. C. $\frac{12,7}{1000} = 0,0127$ Gramm. Man habe 0,52 sublimirtes Iod, wie bei Nr. 18 angegeben ist, in 100 C. C. Lösung gebracht und von der Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Natrons, nach Anleitung von Capitel V.: Iodbestimmung, zugesetzt, bis die Reaction beendigt ist. 0,52 Iod brauchen 1,013 unterschwefligsaures Natron, weil 12,7 : 24,8 = 0,52 : 1,013 ist. Diese 1,013 unterschwefligsaures Natron sollen in 44,9 C. C. Lösung enthalten sein, weil 24,8 : 1000 = 1,013 : 44,9. Hätte man z. B. nur 40 C. C. der auf 900 C. C. gestellten Lösung des unterschwefligsauren Natrons gebraucht, so wäre der Rest, der noch 860 C. C. ausmacht, weil 40 : 44,9 = 860 : 965,3, auf 965,3 C. C. zu verdünnen. Nach *Mohr* wird die zehntel Lösung durch Zusatz von 2 Grm. kohlensaures Ammoniak auf 1 Liter ganz haltbar.

18) **Iodlösung.** *a*) $^1/_{10}$ normale. Man wägt 12,7 Gramm Iod auf einem Uhrglase ab, wirft diese abgewogene Menge rasch in eine Literflasche nebst 18 Gramm reinen Iodkaliums, spült das am Uhrglas Hängende sauber nach, giesst einige Hundert C. C. Wasser zu und löst durch Bewegung ohne Erwärmung das Salz und das Iod. Um den im Glase befindlichen Ioddampf zu absorbiren, giesst man noch einige Hundert C. C. Wasser zu, schüttelt und füllt zuletzt bis zu 1 Liter mit destillirtem Wasser auf. Man bewahrt diese Lösung in kleinen Flaschen mit Glaspfropf an kühlen dunkeln Orten auf.

b) $^1/_{100}$ normale, die zu einigen Bestimmungen bequemer und sicherer ist, wird durch Verdünnung der Zehntellösung mit herauspipettirten 100 C.C. und Auffüllen bis 1000 C. C. in der Literflasche bei einer Temperatur von 17,5° C. gemacht. Ist das Iod nicht ganz rein, so ist der Titre ungenau, und muss Folgendes beachtet werden. Von der Richtigkeit des Titre überzeugt man sich in folgender Weise. Man legt ein Stückchen Iod von etwa 0,7 Gramm auf ein Uhrglas, erwärmt es auf einer heissen Eisenplatte stehend, bis reichliche Ioddämpfe entwickelt werden, und bedeckt es dann mit einem zweiten gut passenden und genau gewogenen Uhrglase, in dem sich das sublimirte Iod verdichtet; ist fast Alles sublimirt, so nimmt man das obere Glas weg, deckt es mit einem dritten, dessen Gewicht bekannt ist und wägt das Ganze ab. Durch Abziehen des Uhrgläsergewichts vom Ganzen erfährt man das des sublimirten Iod. Man bringt beide Uhrgläser in ein Becherglas und etwa 1,2 Gramm Iodkalium dazu, übergiesst mit 100 C. C. Wasser und rührt mit einem Glasstabe um, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Nun wird mit Normallösung von arsenigsaurem Natron oder von unterschwefligsaurem Natron titrirt, wie in

Capitel V. bei Iodbestimmung angegeben ist. Die Anzahl C. C. dieser Lösungen werden in das Gewicht des sublimirten Iods dividirt und man erfährt so, wie viel Iod jedem C. C. dieser Lösungen entspricht. In gleicher Weise verfährt man mit etwa 50 C. C. der $^1/_{10}$ normalen Iodlösung und stellt fest, wie viel Iod in 50 C. C. derselben ist. Durch Multiplication dieser Zahl mit 20 muss sich, wenn der Titre richtig ist, 12,7 Iod ergeben. Dies wird natürlich nur dann der Fall sein, wenn ganz reines Iod angewendet wurde. Weil dies aber selten stattfinden wird, macht man am besten von vornherein eine concentrirtere Mischung, z. B. auf 900 C. C. anstatt auf 1 Liter, und verdünnt sie nach der controlirenden Probe im rechten Verhältniss. Man habe z. B. gefunden, die 50 C. C. Lösung enthielten 0,062 Gramm Iod, dann käme auf die ganze Lösung von 900 C. C. (50 : 0,062 = 900 : x) 11,160 Gramm Iod anstatt 12,7 Gramm. Nach vorgenommenem Controlversuche blieb also 11,100 Gramm Iod in 850 C. C. Lösung, die nach dem Verhältniss von 12,7 : 1000 zu verdünnen ist. Es ist 12,7 : 100 = 11,100 : 874 und muss also 874 — 850 = 24 C. C. Wasser zugegeben werden. Da das Kautschuk in Berührung mit Iod leidet, ist die Quetschhahnbürette zu vermeiden und die Standbürette mit Blaserohr oder die Gay-Lussac'sche anzuwenden.

1 CC. $^1/_{10}$ Normallösung = 0,0032 Grm. SO_2
= 0,0017 - H_2S
= 0,0158 - $Na_2S_2O_3$
= 0,00944 - $SnCl_2$.

19) **Stärkelösung.** Man reibt 10 Gramm Kartoffelstärke mit etwa 40 Gramm kaltem Wasser in einer Reibschale ab und trägt diese Stärkemilch in 1 Liter kochendes Wasser langsam zulaufenlassend ein. Die nicht ganz klare dünne Kleisterlösung füllt man in ein hohes Glasgefäss und lässt sie ruhig stehen, wobei sie sich klärt. Die klare obere Flüssigkeit giesst man ab und schüttelt sie in einer Flasche mit Kochsalz so lange sich welches darin löst, oder man setzt derselben eine sehr kleine Menge Salicylsäure zu, durch welche sie ganz haltbar wird. Die Lösung vertheilt man in kleine Gläser von 3 — 4 Unzen Inhalt und bewahrt sie verschlossen auf. Eines davon nimmt man in Gebrauch.

Da die mit Kochsalz versetzte Flüssigkeit nicht in allen Fällen anwendbar ist, würde empfehlenswerth sein, sie frisch vor jedem Gebrauch zu bereiten; ihre Anfertigung ist ja einfach und sehr bald geschehen.

20) **Alkalische weinsaure Kupferoxydlösung zur Zuckerbestimmung.** Die Flüssigkeit wird auf empirischem Wege hergestellt (Fehling'sche Lösung). Entweder aus 34,65 Gramm reinem Kupfervitriol, 200 C. C. Wasser, 173 Gramm weinsaurem Natronkali, 480 C. C. Aetznatronlauge von 1,14 spec. Gewicht und Verdünnen der Lösung bei der Normaltemperatur von 17,5° C. auf 1 Liter, oder eine Lösung, die sich besser halten soll (die vorstehend angegebene setzt nicht selten nach längerer Zeit sich selbst

überlassen Kupferoxydul ab). nach *Löwenthal* aus 6 Loth Weinsteinsäure, 36 Loth Soda, 2 Loth reinem Kupfervitriol in 1 Liter Wasser gelöst. Die Lösung soll so abgestimmt werden, dass 20 C.C. derselben mit der 4—5fachen Wassermenge verdünnt und in einem Kochkölbchen zum Sieden erhitzt, von einer Lösung von 0,1 Gramm völlig trocknem Traubenzucker in 100 C.C. Wasser gelöst, sämmtliches Kupfer als Oxydul niederfallen lassen, ohne dass Zucker in Lösung bleibt. (Siehe in Betreff der nähern Vorsichtsregeln Untersuchung zuckerhaltiger Flüssigkeiten.)

21) **Schwefelsaures Eisenoxydulammoniak.** Es werden 139 Theile (1 Aeq.) Eisenvitriol und 66 Theile (1 Aeq.) schwefelsaures Ammoniumoxyd unter Erwärmung in destillirtem Wasser gelöst, gemischt und krystallisiren lassen. Die hellgrünen, sehr harten Krystalle, bestehend aus $NH_4O, SO_3 + FeOSO_3 + 6aq$, n. F.: $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6aq$, sind weder hygroskopisch, noch verwittern sie, auch lassen sie sich ohne Veränderung trocknen, obgleich beim längeren Aufbewahren, namentlich in nicht gut schliessendem Gefässe, die Umwandlung des Oxydulsalzes in Oxydsalz doch ziemlich leicht vor sich geht.

III. Capitel.

Anleitung zur Nachweisung der mineralischen und wichtigsten organischen Bestandtheile, die in technisch gebrauchten Verbindungen vorkommen.

---

§ 15. **Vorprüfung.** (Dieselbe kann in manchen Fällen völlig ausreichen; sie wird aber unter allen Umständen Andeutungen geben, die für die weitere Untersuchung von grossem Nutzen sein können.)

1) Eine kleine Probe des fraglichen Körpers oder ein Tropfen desselben, wenn es eine Lösung ist, wird auf ein reines Platinblech gebracht und über der Weingeist- oder Gasflamme erhitzt.

a) Es verflüchtigen sich vollständig Wasser, einige Säuren des Schwefels, des Chlors, und die meisten Verbindungen des Quecksilbers, des Ammoniums und des Arsens.

b) Man bemerkt, dass die Substanz die Farbe ändert: Zinkoxyd, Zinnoxyd, Antimonsäure, wie einige ihrer Verbindungen werden vorübergehend blassgelb, Wismuthoxyd und Bleioxyd dunkler gelb, Quecksilberoxyd violett, rothes Quecksilber-Iodid gelb, u. s. w.

c) Man bemerkt einen Geruch nach verbranntem Schwefel bei den Schwefelmetallen, nach Knoblauch bei Arsenverbindungen.

d) Organische Stoffe zersetzen sich, liefern eigenthümlich riechende brenzliche Dämpfe und hinterlassen meist Kohle, die bei fortgesetzter Erhitzung sich verbrennen lässt. Das Unorganische bleibt als Asche.

2) Man erhitzt eine Probe der Substanz in einem trocknen Reagenscylinderchen.

a) Es schlagen sich wasserhelle, nicht Curcuma- noch Lacmuspapier röthende Tropfen an. Die Substanz ist wasserhaltig.

b) Es bildet sich ein weisslicher Rauch, der sich an den Wänden des kälteren Theiles des Gläschens verdichtet — einige Quecksilber-, Ammonium-, Arsen- und Antimonverbindungen.

c) Ein metallisch glänzender Anflug; er lässt sich zu Tropfen zusammenwischen — Quecksilber; man bemerkt gleichzeitig Knoblauchgeruch — Arsen; er ist am Rande und beim Ritzen roth — Zinnober.

d) Schwefelgeruch, zuweilen mit gleichzeitigem Anflug — Schwefel.

e) Es entwickelt sich Sauerstoffgas, erkennbar durch das Entflammen eines hineingehaltenen glimmenden Spahns — chlorsaure und salpetersaure Salze, Braunstein, Bleisuperoxyd.

3) Man mengt eine kleine Portion der Probe mit etwas Soda und erhitzt in trocknen Reagenscylinderchen.

a) Es entwickeln sich Dämpfe, die feuchtes Curcumapapier bräunen und ammoniakalisch riechen — Ammoniumverbindungen.

b) Es erfolgt ein metallischer Anflug — Quecksilber, Arsen (siehe 2. *c*).

4) Die Probe wird mit Kobaltlösung befeuchtet, und dann auf Kohle vor dem Löthrohr stark erhitzt.

a) Es werden blaue glasartige Perlen gebildet von den phosphorsauren, borsauren und kieselsauren Alkalien.

b) Blaue, nicht geschmolzene Massen geben Thonerde, phosphorsaure Erden, einige Kieselverbindungen.

c) Grüne Masse liefert: Zinkoxyd.

d) Blaugrüne: Zinnoxyd.

e) Fleischrothe: Bittererde.

5) Man mengt die Substanz mit Soda und erhitzt auf Kohle vor dem Löthrohr.

a) Es liefern eine Masse, die auf Silberblech gebracht und befeuchtet einen schwarzen Fleck erzeugt: alle Schwefelverbindungen.

b) Knoblauchgeruch zeigt sich bei Arsenverbindungen.

c) Es entsteht ein gelblicher, nach dem Erkalten weisser Beschlag: Zinkverbindungen; der Beschlag ist gelbbraun: Cadmium.

d) Metallkörner in der geschmolzenen Masse und zugleich weisser Rauch und Beschlag auf der Kohle: Antimon; gelber Beschlag: Blei oder Wismuth. (Das Wismuthkorn ist spröde, das Bleikorn weich.)

e) Die geschmolzene Masse enthält graue unschmelzbare Pulver von Metallen: Nickel, Kobalt, Eisen, Platin, Wolfram, Molybdän, Mangan. (Man bringt sie von der Kohle weg in ein Achatmörserchen, zerreibt unter Wasserzusatz und schlämmt vom Bodensatze ab.)

f) Die geschmolzene Masse zeigt (wie bei 5. *e.* behandelt) glänzende gelbe Flimmer: Gold; rothe Flimmer oder Körner: Kupfer; weisse: Zinn oder Silber.

6) Man taucht einen oben zum Oehr gebogenen und befeuchteten Platindraht in die Masse und lenkt die blaue Spitze der Löthrohrflamme auf das anhängende Pulver, oder bringt sie in den oberen Reductionsraum der nichtleuchtenden Gasflamme.

a) Die Spitze der Flamme erscheint violett: Kalisalze.

b) Die Spitze der Flamme erscheint gelb: Natronsalze (oder Gemisch alkalischer Salze).

c) Man befeuchtet die Probe mit Salzsäure und beobachtet die Farbe der Flammenspitze: roth erscheint sie bei Strontian- und Kalksalzen (bei ersteren purpurroth, gelbroth bei letzteren); grün bei Kupfer- und Barytsalzen (bei ersteren deutlicher als bei letzteren).

d) Man befeuchtet die durch Erhitzen entwässerte Probe mit etwas Schwefelsäure, wodurch die Flamme grün wird bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Borsäure (oft, namentlich bei natronhaltigen Verbindungen, nur vorübergehend).

7) Man befestigt an den öhrförmig gebogenen Platindraht durch Eintauchen in gepulverten Borax und Erhitzen eine Perle des Flussmittels, bewirkt durch Berührung der Probe mit dieser Perle, dass eine kleine Spur von ersterer hängen bleibt, und erhitzt

a) in der äussern Löthrohrflamme (Oxydationsflamme), oder der unteren Oxydationsflamme der nichtleuchtenden Gasflamme:

ein blaues Glas beweist Kobalt;

ein amethystrothes Glas beweist Mangan, (wenn zu viel Mangan in der Perle ist, wird diese undurchsichtig);

ein grünes Glas beweist Chrom oder Kupfer, (die Kupferperle wird beim Erkalten blaulich, die Chromperle gelbgrün);

ein braunrothes Glas beweist Nickel oder Eisen, (die Eisenboraxperle ist, kalt geworden, oft nur gelblich);

ein gelbes Glas beweist Uran oder Blei;

ein farbloses Glas beweist Molybdänsäure, Wolframsäure, Zinn, Antimon, Wismuth; ferner die alkalischen und die eigentlichen Erden, deren Gläser aber nach dem Erkalten leicht trübe und undurchsichtig werden.

b) in der innern Löthrohrflamme (Reductionsflamme), oder an der unteren Reductionsflamme der nichtleuchtenden Gasflamme:

ein blaues Glas zeigt an: Kobalt;
ein gelb- bis braunrothes — Wolfram, Kupfer oder Molybdän;
ein grünes — Chrom, Eisen, Uran;
ein graues — Nickel, Wismuth, Silber, Antimon;
ein farbloses — Mangan; ferner die alkalischen und eigentlichen Erden, die sich ebenso in der innern Flamme verhalten wie in der äussern.

8) Man macht auf die nämliche Art die Probe mit Phosphorsalz, wobei sich in der äussern Flamme Oxyde des Mangans, Kobalts, Chroms, Kupfers, Eisens, Nickels, Antimons, Molybdäns und der Wolframsäure, — in der innern Flamme die Oxyde des Kobalts, Eisens, Urans, Chroms, Kupfers, Wismuths und Silbers ganz gleich verhalten wie gegen Borax.

Man erhält dagegen gelbe Gläser durch Wismuthoxyd und Silberoxyd.

Man erhält nach längerem Blasen eine in der klaren Perle schwimmende schwammige Masse, ein Kieselskelet — Kieselsäure oder Silicate.

9) Die gleiche Probe mit Soda angestellt ergiebt ganz klare farblose Gläser mit Kieselsäure und einigen kieselsauern Verbindungen.

10) Auf Platinblech mit Soda gemengt und erhitzt geben die Alkalien klare, in Wasser lösliche, — die eigentlichen und die alkalischen Erden, sowie die meisten Oxyde der übrigen Metalle: unklare Massen.

11) Man schmilzt eine Probe der Substanz auf dem Platinblech mit Soda und Salpeter zusammen. Ist die Schmelze gelb und löst sie sich mit gelber Farbe in Wasser, so deutet dieses Verhalten Chromverbindungen an. Ist die Schmelze blaugrün und geht die grüne Farbe der wässrigen Lösung an der Luft bald in Purpur über, so hat man Mangan nachgewiesen.

§ 16. Auflösung oder Aufschliessung behufs der genaueren Prüfung.

Bevor man zur Lösung einer Substanz schreitet, ist es nothwendig, dieselbe fein zu pulvern; dies ist namentlich dann erforderlich, wenn Körper vorliegen, welche schwer von Lösungsmitteln angegriffen werden.

A. Man bringt eine Probe der zu prüfenden Substanz in eine Kochflasche oder in ein Reagenscylinderchen mit Wasser und erhitzt. Ob sich hierbei etwas gelöst, bemerkt man an schwerlöslichen Substanzen

durch Verdampfen eines Tropfens der filtrirten Flüssigkeit auf einem blanken Platinblech, wobei, wenn nicht zu stark erhitzt worden, ein fester Rückstand bleiben muss. Die weitere Behandlung der Lösung geschieht nach dem folgenden § und die des etwa ungelöst gebliebenen nach *B*.

B. Löst sich die Substanz in Wasser nicht, oder nur theilweise, so wird dem Ungelösten etwas Salzsäure, oder sollte diese unwirksam bleiben oder eine Trübung veranlassen, Salpetersäure für sich allein, oder endlich, wenn auch diese den gewünschten Erfolg versagt, ein Gemisch beider zugesetzt und erhitzt. Anstatt dieses Säuregemisches (Königswasser) kann es in vielen Fällen förderlich sein: Salzsäure und chlorsaures Kali anzuwenden und zu erhitzen. Man dampft, ob vollständige oder unvollständige Lösung erfolgte, so weit ein, dass der grösste Theil der freien Säure sich verflüchtigt, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Das Filtrat wird nach dem folgenden § behandelt, und der auf dem Filter gebliebene Rückstand nach *C*. Die Prüfung, ob etwas gelöst worden, geschieht, falls nicht chlorsaures Kali gebraucht worden, wie bei der Lösung in Wasser (*A*).

Hat man complicirte Körper zu untersuchen, so ist es gewöhnlich vortheilhaft, die verschiedenen Lösungen, die man beim Behandeln der Substanz mit Wasser, Salzsäure, Salpetersäure etc. erhalten hat, gesondert zu untersuchen.

Um Metalle oder Legirungen in Lösung zu bringen, wendet man am besten Salpetersäure an. Erhält man einen weissen Rückstand, so kann dieser von Antimon und Zinn herrühren, indem diese von Salpetersäure nicht gelöst, sondern nur in Oxyde verwandelt werden. Findet sich neben den beiden erwähnten Metallen noch Arsen vor, so bleibt auch davon ein beträchtlicher Theil im Rückstand; es bilden sich nämlich unlösliche Arseniate, welche von Salpetersäure nicht zersetzt werden. Entsteht ein weisser Niederschlag erst auf Zusatz von Wasser, so kommt dieses von Wismuth her.

Schwefelmetalle können beim Behandeln mit Salpetersäure Schwefel ausscheiden und einen weissen Rückstand hinterlassen, hauptsächlich aus Bleisulfat bestehend.

C. Durch Behandeln mit Säuren werden manche Verbindungen, z. B. Silicate, die Sulfate der alkalischen Erden und des Bleies, Ferrocyanverbindungen (Berlinerblau) etc., nicht oder nur unwesentlich angegriffen.

Man kocht diese Verbindungen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron, filtrirt und prüft das Filtrat auf Säuren, während im Rückstand die Basen zu suchen sind. Letztere sind mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht in Lösung zu bringen. Oft ist es vorzuziehen, statt kohlensaures Natron eine Lösung von kaustischem Natron anzuwenden, so z. B. zum Aufschliessen von Quecksilberchlorür etc.

Bei natürlich vorkommenden alkalischen Erdsulfaten etc. wird, um

eine vollständigere Aufschliessung zu erzielen, das fein gepulverte Mineral mit seinem 6 fachen Gewicht trocknem kohlensaurem Natron geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgekocht und mit Lösung und Rückstand wie oben angegeben verfahren.

Schmilzt man z. B. Bariumsulfat mit Soda zusammen, so ensteht Bariumcarbonat und Natriumsulfat; letzteres kann mit Wasser ausgezogen und durch Filtration vom Bariumcarbonat getrennt werden, welches hierauf mit verdünnter Salzsäure in Lösung zu bringen ist.

Hat man zur Zersetzung von Silicaten kohlensaures Natron angewandt, so kann die Schmelze zur Untersuchung auf Alkalien nicht angewandt werden. Es wird daher ein neuer Theil der fein gepulverten Verbindung mit concentrirter Flusssäure in einem Platintiegel zu einem Brei vermischt und die Masse vorsichtig unter zeitweisem Umrühren erwärmt. Man fügt etwas concentrirte Schwefelsäure hinzu, verdampft zur Trockne und glüht zum Austreiben der überschüssigen Schwefelsäure gelinde. Durch die Fluorwasserstoffsäure werden die Silicate in Kieselfluormetalle übergeführt, welche von der Schwefelsäure unter Entwicklung von Fluorwasserstoff und Fluorsilicium in Sulfate verwandelt werden.

Manche Verbindungen (namentlich Fluorverbindungen etc.) werden durch Schmelzen mit Natriumcarbonat nicht zersetzt. Man behandelt diese mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch die betreffenden Sulfate und Fluorwasserstoffgas gebildet werden.

Ferner existiren noch Körper, z. B. Chromeisenstein, Zirkonerde, Zinnstein etc., welche durch die bis jetzt erwähnten Reagentien nicht wesentlich angegriffen werden. Man schmilzt sie mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium oder einem Gemisch von Soda, Salpeter und chlorsaurem Kali zusammen, wodurch sie dann leicht in Lösung gebracht werden. Ebenso können Verbindungen, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zersetzt werden (z. B. stark geglühtes Eisenoxyd, Thonerde, Titan-, Tantal- und Niobverbindungen).

§ 17. **Untersuchung auf die Metalloxyde** (Basen bei salzartigen Verbindungen oder Metallsäuren).

Vor Allem ist zu beachten, ob man aus der Vorprüfung oder sonst Andeutung darüber hat, ob die Substanz nur eine oder mehrere Basen enthalte. Im letzteren Falle muss als allgemeine Richtschnur festgehalten werden *a*) dass jede durch ein Reagens erfolgende Ausscheidung geprüft werde auf alle Körper, die sich gegen dieses Reagens auf gleiche Weise verhalten; *b*) dass, wenn auch die Nachweisung einer oder einiger Basen geschehen, dennoch die ganze Reihe der nachfolgend angegebenen allgemeinen Reagentien versucht werde, ob sich dadurch nicht noch andere Körper zeigen; dass also z. B., wenn eine Basis oder eine Gruppe von Basen abgeschieden und durch Filtration getrennt worden, jedes-

mal das Filtrat aufbewahrt und auf die *möglicherweise darin noch befindlichen Basen untersucht werde.*

Man hat zu unterscheiden *a*) eine in Wasser erfolgte Lösung; oder *b*) eine Lösung durch Säuren hervorgebracht; oder *c*) Lösung durch Aufschliessung mittelst Alkalien, oder, wenn die Substanz in einem Lösungsmittel theilweise, aber nicht vollständig löslich war, möglicherweise *zweierlei* oder *drei* verschiedene Lösungen.

Um die verschiedenen Metalle von einander zu trennen, wendet man successive an: Salzsäure, Schwefelwasserstoff. Schwefelammonium, Ammoniumcarbonat und Natriumphosphat.

Durch diese Reagentien können die Metalle in sechs verschiedene Gruppen gebracht werden.

I. Gruppe.

Durch Salzsäure werden aus ihren Lösungen folgende Metalle als Chlorverbindungen gefällt:

Silber	weiss	vollständig fällbar,
Quecksilberoxydul . .	weiss	
Blei	weiss	unvollständig fällbar.

II. Gruppe.

Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung (als Schwefelmetalle):

Blei	schwarz,	
Quecksilberoxyd . .	schwarz,	
Wismuth	schwarzbraun,	
Kupfer	schwarz,	
Cadmium	gelb,	
Palladium	schwarz,	
Rhodium	schwarz,	
Ruthenium . . .	schwarz,	
Osmium	schwarz,	
Antimon	orange,	löslich in Schwefelammonium.
Arsen	gelb,	
Zinnoxydul . . .	braun (als Zinnsulfür),	
Zinnoxyd	gelb (als Zinnsulfid),	
Molybdän	schwarzbraun,	
Wolfram	braun,	
Vanadin	braun,	
Gold	schwarzbraun,	
Platin	schwarzbraun,	
Iridium	schwarzbraun,	
Selen	rothgelb	
Tellur	schwarz	

III. Gruppe.

Aus ammoniakalischer Lösung werden bei Gegenwart von Chlorammonium durch Schwefelammonium gefällt:

a) als Schwefelmetalle:

Zink . . .	weiss,
Eisen . . .	schwarz,
Mangan . .	fleischroth.
Kobalt . . .	schwarz,
Nickel . . .	schwarz,
Uran . . .	schwarzbraun,
Thallium . .	schwarz,
Indium . .	gelblich;

b) als Oxydhydrate:

Aluminium .	farblos,
Beryllium . .	farblos,
Chrom . .	graugrün,
Thorium . .	weiss,
Erbium . .	weiss,
Yttrium . .	weiss,
Cer . . .	weiss,
Lanthan . .	weiss,
Didym . .	weiss,
Zirkon . . .	weiss,
Titan . . .	weiss,
Tantal . . .	weiss,
Niob . . .	weiss;

c) als Phosphate, Arseniate, Borate (Oxalate): Calcium, Barium, Strontium, Magnesium.

IV. Gruppe.

Durch Ammoniumcarbonat werden gefällt:

Barium, Strontium, Calcium } weiss, als Carbonate.

V. Gruppe.

Durch Ammoniumphosphat wird gefällt:

Magnesium, als weisses Ammoniummagnesiumphosphat.

VI. Gruppe.

Durch keines dieser Reagentien sind fällbar:

Kalium

Natrium,

Lithium,
Cäsium,
Rubidium,
Ammoniak.

Ist durch eines der genannten Reagentien ein Niederschlag entstanden, so fügt man von demselben so viel hinzu, als zur vollständigen Fällung nothwendig ist, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit Wasser aus und prüft das Filtrat auf die Körper der folgenden Gruppe.

Die einzelnen Gruppen werden nach der unten beschriebenen Methode weiter untersucht. Auf die selten vorkommenden Körper wird hier keine Rücksicht genommen werden.

I. Gruppe.

Man setzt der Lösung Salzsäure zu. Der Niederschlag $Ag\,Cl$, $Hg_2\,Cl_2$, $Pb\,Cl_2$) wird mit Wasser gekocht und die Lösung heiss filtrirt. Bleichlorid ist löslich und kann aus der Lösung mit Kaliumchromat als gelbes Bleichromat gefällt werden. Silberchlorid und Quecksilberchlorür lösen sich in Wasser nicht. Man behandelt mit Ammoniak, Chlorsilber löst sich darin leicht auf und kann durch Uebersättigen mit Salpetersäure wieder gefällt werden.

Quecksilberchlorür färbt sich beim Uebergiessen mit Ammoniak schwarz. (Prüfung: mit Soda gemengt im Glasröhrchen, siehe Vorprüfung.)

II. Gruppe.

Die mit Salzsäure versetzte Flüssigkeit, oder wenn ein Niederschlag (I.) erfolgte, das Filtrat, welches von demselben geschieden worden, wird mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, oder Schwefelwasserstoffgas in dasselbe eingeleitet. Erfolgt bei hinreichendem Zusatz keine Fällung, so wird zur nächsten Gruppe geschritten.

Wenn eine Fällung erfolgt, so ist, namentlich dann, wenn mehrere Basen vermuthet werden müssen, der Niederschlag von der Flüssigkeit zu trennen, diese aufzubewahren (siehe Gruppe III) und der Niederschlag, wie folgt, zu untersuchen.

Der Niederschlag ist: 1) gelblich, und er erweist sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen als Schwefel (siehe Vorprüfung und Auffindung der Säuren). Diese Ausscheidung erfolgt, wenn ein Eisenoxydsalz oder Chromsäure in der Lösung war, auch zuweilen, wenn die Lösung stark salpetersauer ist. Das erstere wird Oxydulsalz, die letztere Chromoxyd, wodurch die Lösung grün gefärbt erscheint, siehe III.;

2) gelb, wenn arsenige oder Arsen-Säure, Zinnoxyd (Zinnsäure) oder Cadmiumoxyd vorhanden ist;

3) orange, wenn Antimonoxyd, oder antimonige Säure vorhanden sind;

4) braun, wenn Zinnoxydul, Wismuthoxyd oder Molybdänoxyde vorhanden sind;

5) schwarzbraun bis schwarz, wenn Quecksilberoxydul*) und Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd*), Goldoxyd, oder Platinoxyd vorhanden sind.

Bei gleichzeitiger Gegenwart mehrer durch Schwefelwasserstoff fällbarer Basen ist die Farbe des Niederschlags oft unentschieden, und kann, auch wenn sie deutlich zu einer der angeführten gehört, nicht als entscheidendes Merkmal angesehen werden.

Die mit Schwefelwasserstoff erzeugten verschiedenfarbigen Niederschläge unterscheiden sich nach ihrem Verhalten gegen Schwefelammonium, und zerfallen hierdurch in zwei Unterabtheilungen: 1. und 2.

Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit Wasser unter Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser vollständig aus, durchstösst das Filter und spült den Niederschlag in ein Kölbchen. Hat dieser sich abgesetzt, so wird das darüberstehende Wasser so viel möglich abgegossen, Schwefelammonium in das Kölbchen gebracht und über dem Niederschlag $1/4$ Stunde lang wohlverschlossen bei gelinder Wärme stehen gelassen, sodann filtrirt und mit etwas Schwefelammonium nachgewaschen. Das darin Gelöste enthält die Körper der Unterabtheilung 1.; das Ungelöste wird nach 2. weiter untersucht.

1) Die Schwefelammoniumlösung.

Diese enthält die in Schwefelammonium gelösten Schwefelmetalle oder Sulfosalze, wenn in der Lösung vorhanden waren: arsenige Säure, Arsensäure, Antimonoxyd und Antimonsäure, Zinnoxydul und Zinnsäure, Goldoxyd und Platinoxyd. Die Lösung wird auf folgende Art näher geprüft:

a) **Arsen** ist vorhanden, wenn die mit Schwefelammonium erfolgte Lösung durch Salzsäure gelb gefällt wird und der Niederschlag in Ammoniak wieder löslich ist; wenn ferner der Niederschlag auf einem Porzellanscherben sich völlig verflüchtigen lässt, und mit Soda und Cyankalium gemengt, im Glasröhrchen erhitzt, einen metallischen Anflug liefert.

b) **Antimon**, wenn der mit Soda gemengte Niederschlag vor dem Löthrohr auf Kohle ein sprödes Metallkorn giebt, und zugleich weisser Rauch erscheint.

c) **Zinn**, wenn das mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr erhaltene Metall aus dehnbaren Flimmern oder Kügelchen besteht.

Es lassen sich diese drei Metalle, wenn sie zusammen vorkommen, trennen durch Versetzen der durch Schwefelammonium erfolgten Lösung mit etwas Schwefelsäure, wodurch ein flockiger gelber oder orangefarbener Niederschlag erfolgt. Dieser wird gesammelt, ausgewaschen und

*) Falls diese nicht vollständig durch Salzsäure (I.) entfernt sind.

mit einer concentrirten Lösung von anderthalb kohlensaurem Ammoniumoxyd behandelt. Die Lösung enthält das Schwefelarsen. Den ungelösten Theil übergiesst man mit Salzsäure, welcher ein wenig chlorsaures Kali beigemischt ist, und erwärmt dann die gekochte Lösung mit einem Stückchen metallischen Zinks, wodurch ein schwarzes Metallpulver ausgeschieden wird. Ist indessen nur Zinn oder sehr vorwiegend Zinn in der Lösung vorhanden, so erhält man einen grauen Metallschwamm statt des schwarzen Metallpulvers. Dieses wird nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure erhitzt, und der filtrirten Lösung einige Tropfen Quecksilberchlorid zugesetzt wodurch bei Gegenwart von Zinn eine weisse oder graue Fällung erfolgt. Das Antimon geht nicht in Lösung, und kann vor dem Löthrohr weiter untersucht werden.

Sicherer erfolgt die Trennung der drei Metalle, wenn anstatt durch anderthalb kohlensaures Ammoniumoxyd das Arsen auf folgendem Wege ausgeschieden wird. Man mengt den Niederschlag mit dem 4fachen Volum eines Gemisches von gleichen Theilen Soda und Natriumnitrat (nicht Kaliumnitrat) und trägt das Gemisch portionenweise in einen glühenden Porzellantiegel ein. Nach der Verpuffung zieht man die Schmelze mit Wasser aus; es geht Natriumarseniat in Lösung, während Zinnoxyd und Natriumantimoniat ungelöst zurückbleiben. Spuren von Zinn können durch das aus dem Natriumnitrat beim Glühen entstandene Natriumoxyd mit in Lösung gehen, man kocht deshalb den wässrigen Auszug der Schmelze mit wenig Ammoniumcarbonat, wodurch alles Zinnoxyd abgeschieden wird.

In der Lösung kann Arsen leicht nachgewiesen werden. Man säuert die Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, kocht, um die Salpetersäure resp. salpetrige Säure zu verjagen, prüft einen Theil der Lösung mit Schwefelwasserstoff auf Arsen (gelber Niederschlag nach 24—48 Stunden) und bringt den Rest derselben in den Marsh'schen Apparat (siehe Capitel VI. arsenige Säure). Man erzeugt in einem Glasrohr Arsenspiegel, auf Porzellanschalen Arsenflecke und leitet schliesslich das arsenwasserstoffhaltige Wasserstoffgas in eine neutrale Lösung von Silbernitrat. Der Arsenspiegel ist glänzend braun, in dünnen Schichten durchsichtig, verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne vorhergehendes Schmelzen. Arsenflecke erscheinen auf dem Porzellan glänzend braun, an den Rändern durchscheinend, sie lösen sich in unterchlorigsaurem Natron, geben mit Schwefelammonium übergossen und dann getrocknet gelbes Schwefelarsen, liefern mit Salpetersäure oxydirt, mit Silbernitrat befeuchtet und mit Ammoniak angehaucht gelbes Silberarsenit oder ziegelrothes Silberarseniat. Arsenwasserstoffgas fällt aus Silberlösung nur metallisches Silber, filtrirt man davon ab und fügt zum Filtrat nach und nach und nur tropfenweise Ammoniak, so bekommt man auch den gelben Niederschlag.

Der in Wasser nicht lösliche Rückstand der Schmelze wird in concentrirter Salzsäure gelöst, die überschüssige Säure vorsichtig verdampft

und die Lösung schliesslich mit Wasser verdünnt. Eine hierdurch entstehende Trübung deutet auf Antimon.

Man bringt dieselbe durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zum Verschwinden und giesst die Flüssigkeit auf ein in einer Platinschale befindliches Stück Zink. Bei Gegenwart von Antimon überzieht sich das Platin mit einer schwarzen Schicht von Antimon. Zinn und Antimon fallen metallisch nieder. Man wäscht die ausgeschiedenen Metalle mit Wasser und behandelt sie mit Salzsäure. Zinn geht in Lösung und kann darin mit einer Lösung von Quecksilberchlorid erkannt werden, indem sich unlösliches Quecksilberchlorür ($2\,HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$) oder, wenn genügend Zinn vorhanden ist, von metallischem Quecksilber bildet ($HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg$).

Das in Salzsäure ungelöst gebliebene Antimon wird in Königswasser gelöst, die überschüssige Säure abgedampft und ein Theil mit Schwefelwasserstoff behandelt; orangerothes Schwefelantimon wird präcipitirt. Einen andern Theil bringt man in den Marsh'schen Apparat und macht die Proben wie mit Arsen (Antimonspiegel, Antimonflecke etc.). Der Antimonspiegel ist undurchsichtig, lebhaft metallisch glänzend, ist flüchtig, aber nach vorangegangenem Schmelzen. Antimonflecke sind schwarz und undurchsichtig, liegen in dünnen Schichten (wie Staub) auf dem Porzellan, sind unlöslich in unterchlorigsaurem Natron, geben mit Schwefelammon befeuchtet nach dem Trocknen einen rothen Fleck, und liefern mit Salpetersäure oxydirt, mit Silbernitrat befeuchtet und mit Ammoniak angehaucht einen schwarzen Fleck (Silberoxydul und Antimonsäure). Antimonwasserstoff wird von Silbernitrat zersetzt, Antimon und Silber fallen nieder, so dass das Filtrat kein Antimon mehr enthält.

d) **Gold** wird erkannt durch eine bräunliche Fällung von metallischem feinem Goldpulver auf Zusatz von Eisenvitriollösung zu der ursprünglichen sauren Flüssigkeit.

e) **Platin** ist erkennbar durch Zusatz von etwas Salmiaklösung zu der nicht zu verdünnten sauren Lösung, Abdampfen bis fast zur Trockne und Uebergiessen mit starkem Weingeist, der ein gelbes Pulver, Chlorplatinammonium, das beim Erhitzen zu schwarzem metallischem Platin wird, zurücklässt.

2) Der in Schwefelammonium unlösliche Theil des Schwefelwasserstoffniederschlages.

Was sich beim Behandeln des durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlags mit Schwefelammonium nicht löst, kann sein: die Schwefelverbindung des Kupfers, Bleies, Wismuths, Cadmiums, oder Quecksilbersulfid; ferner, wenn zum anfänglichen Ansäuern nicht Salzsäure, sondern Salpetersäure angewendet worden, Silbersulfid, oder die dem Oxydul entsprechende Schwefelverbindung des Quecksilbers.

Man erwärmt den Niederschlag mit Salpetersäure und trennt die Lösung α. von dem etwa ungelöst Gebliebenen (noch aufzubewahrenden) β.

α. 1) In der Lösung findet man dass Blei vorhanden, wenn sie mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelsäure versetzt einen weissen Niederschlag giebt, der in basisch weinsaurem Ammoniak löslich ist und mit dieser Lösung in chromsaurer Kalilösung einen gelben Niederschlag erzeugt. (Dieser mit Soda gemengt und auf Kohle geschmolzen giebt ein weiches Bleikorn.) Siehe β. 2.

2) Dass Silber vorhanden (nur möglich, wenn Salzsäurezusatz vermieden worden), wenn in der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure ein weisser, in Ammoniak wieder löslicher Niederschlag erfolgt.

3) Dass Wismuth vorhanden, zeigt sich, wenn in der vom Blei und Silber, durch Schwefelsäure und Salzsäure befreiten, abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniak ein weisser Niederschlag erzeugt wird, der im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist, aber mit wenig starker Salzsäure gelöst aus der Lösung durch Wasserzusatz weiss niederfällt und mit Iodkalium und Schwefel gemengt auf Kohle einen scharlachrothen Beschlag giebt.

4) Kupfer zeigt sich, wenn das Ammoniak im Ueberschuss haltende Fitrat von 3) blau gefärbt ist und nach dem Ansäuren mit Salzsäure mit Ferrocyankalium einen rothbraunen Niederschlag erzeugt.

5) Cadmium wird erkannt, wenn die Lösung durch Ammoniakzusatz farblos bleibt, und mit Schwefelwasserstoff eine gelbe Fällung darin entsteht. Neben Kupfer — wenn die nach Abscheidung des Wismuth erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt etwas concentrirt und mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt wird, wodurch das Cadmium als weisser Niederschlag sich abscheidet, das Kupfer aber sich mit blauer Farbe auflöst.

Oder um das Cadmium neben Kupfer zu erkennen, setzt man zur blauen Flüssigkeit so lange Cyankalium, bis diese entfärbt wird. Aus der entfärbten Lösung wird durch Schwefelwasserstoff nur das Cadmium als gelbes Schwefelcadmium gefällt, während Kupfer in Lösung bleibt.

β) Der mit Schwefelwasserstoff hervorgebrachte Niederschlag ist nicht, oder nur theilweise in Salpetersäure löslich.

Das Ungelöste kann sein:

1) Schwefel, gelblich oder graugelb obenauf schwimmend; siehe Vorprüfung.

2) Schwefelsaures Bleioxyd, weisses, schweres Pulver, durch Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelblei entstanden. In diesem Falle ist gewöhnlich ein Theil des Bleies in der Lösung α.; der Niederschlag wie dort angegeben zu prüfen.

3) Schwefelquecksilber (wenn zur Lösung vorher Salzsäure hinzugekommen nur als Sulfid möglich); der Niederschlag giebt, mit Soda gemengt, im Glasrohr einen Anflug von Quecksilbertröpfchen. Quecksilberoxydulsalz giebt mit Salzsäure eine weisse Fällung, Oxydsalz nicht.

Das schwefelsaure Bleioxyd kann vom Schwefelquecksilber durch Behandlung mit einer ammoniakalischen Lösung von Weinsäure getrennt werden; Bleisulfat geht in Lösung und es kann darin das Blei durch Schwefelwasserstoff oder Kaliumchromat leicht erkannt werden. Das Schwefelquecksilber wird von basischem weinsaurem Ammon nicht gelöst; man behandelt mit Königswasser, verdampft die überschüssige Säure und prüft den Rückstand mit Zinnchlorür oder blankem Kupferblech auf Quecksilber.

III. Gruppe.

War mit Schwefelwasserstoff in der sauren Flüssigkeit kein Niederschlag entstanden, oder der entstandene durch Filtration beseitigt worden, so wird durch Aufsuchung weiterer Basen der Lösung (dem Filtrat) zuerst etwas Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, dann etwas Salmiaklösung und zuletzt Schwefelammonium zugesetzt. War die Lösung stark sauer, so ist der Zusatz von Salmiak überflüssig.

Entsteht dadurch kein Niederschlag, so wird nach IV. weiter verfahren. Entsteht ein Niederschlag, so wird filtrirt, die Lösung (siehe IV.) aufbewahrt und der Niederschlag, wie folgt, behandelt.

Es können vorhanden sein: Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink, Uran, Thonerde, Chrom und (bei Gegenwart von Oxalsäure oder Phosphorsäure) Kalk, Baryt und Strontian, und auch Magnesia, wenn Phosphorsäure zugegen ist. Bei Gegenwart von Nickel ist das Filtrat braun gefärbt.

Ist der entstandene Niederschlag 1) schwarz, so deutet dies auf Eisen, Kobalt, Nickel, Uran (auch andere Basen können aber gleichzeitig darin versteckt sein), siehe *A*;

2) grünlich — Chromoxyd;

3) fleischfarben — Manganoxydul; beide so blass, dass sie sich, gemengt mit weissen Niederschlägen, schwer erkennen lassen, siehe *A*.;

4) weiss; es kommt hier darauf an, ob die Substanz in Wasser löslich war; in diesem Falle ist wahrscheinlich, dass (neben den zu Täuschungen Anlass gebenden Niederschlägen von Chrom und Mangan) nur Zinkoxyd oder Thonerde die weisse Fällung veranlasst habe; war die Substanz aber eine solche, die sich nur mit Hülfe einer Säure lösen liess, so kann der weisse Niederschlag auch Magnesia, Kalk, Strontian oder Baryt enthalten. (Das phosphorsaure Salz der erstern, die phosphorsauren und oxalsauren Salze der letztern drei Basen sind in Wasser nicht, oder sehr schwer, in Säuren aber leicht löslich; diese Basen aber

werden durch Schwefelammonium gefällt, wenn Phosphorsäure, resp. Oxalsäure, zugleich mit ihnen in der Lösung ist, siehe *B*. β.)

A. Der mit Schwefelammonium hervorgebrachte Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen, vom Filter in ein Kölbchen gebracht und mit verdünnter kalter Salzsäure behandelt. Diese löst die Oxyde und Schwefelverbindungen dieser Gruppe sämmtlich, mit Ausnahme von Schwefelnickel und Schwefelkobalt, die dann für sich nach *C*. untersucht werden können. Die Lösung wird nach vorherigem Kochen, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, mit Natronhydrat im Ueberschuss versetzt. Erhält man dadurch eine vollständige oder theilweise Lösung, so wird damit nach *A*. 1) 2) 3) verfahren; bleibt ein Niederschlag, so wird dieser nach *B*. weiter behandelt.

1) Die alkalische Lösung wird längere Zeit gekocht; ein dadurch erfolgender Niederschlag, durch Filtration getrennt und v. d. L. geprüft, wird sich als Chromoxyd ergeben. Er kann auch etwas Zinkoxyd enthalten.

2) Das Filtrat davon wird zum Theil mit Schwefelwasserstoff versetzt; ein hierdurch bewirkter Niederschlag ist Schwefelzink. (Prüfung des gesammelten Niederschlags v. d. L. mit Kobaltlösung, siehe Vorprüfung.)

3) Erfolgt dadurch kein Niederschlag, wird aber ein solcher in einem andern Theile der alkalischen Lösung bewirkt durch Sättigung derselben mit Salzsäure und Versetzen mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak oder einfach durch Zusatz von Salmiak, so ist dieser Thonerde. (Prüfung v. d. L. mit Kobaltlösung, siehe Vorprüfung.)

B. Es wird beim Versetzen mit überschüssigem Natron ein Niederschlag erzeugt. Dieser kann enthalten die Oxyde resp. Hydrate des Eisens, Mangans, Urans; ferner phosphorsaure oder oxalsaure alkalische Erden, auch vielleicht Fluorkalium und — weil die Trennung *A*. mit Aetznatron möglicherweise nicht ganz vollständig erfolgte — Zinkoxydspuren. Man löst den mit Aetznatron bewirkten Niederschlag wieder in verdünnter Salzsäure auf, versetzt die Lösung zuerst mit Salmiak, dann mit Aetzammoniak.

Es bleiben gelöst Mangan und Zink, gefällt werden alle übrigen.

α) Lösung. Man fällt Mangan und Zink wieder mit Schwefelammonium aus; ein Theil dieses Niederschlages wird zur Prüfung auf Mangan mit Soda und Salpeter auf Platinblech geschmolzen. Den übrigen Theil löst man in Salzsäure, fügt essigsaures Natron hinzu im Ueberschuss und fällt in dieser essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff allein Schwefelzink.

β) Niederschlag. Die mit Salmiak und Ammoniak gefällten Oxyde oder Salze werden geschieden, indem man den Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, worin Uranoxyd gelöst wird, das, wie bei der Vorprüfung angegeben, näher zu untersuchen ist. Alles, was

sonst in diesem Niederschlage enthalten sein konnte, bleibt ungelöst. Man löst den ganzen Niederschlag mit Salzsäure und prüft der Reihenfolge nach in besonderen Portionen.

1) Auf Eisenoxyd, durch Zusatz von Blutlaugensalzlösung. Es entsteht ein blauer Niederschlag, wenn dasselbe vorhanden ist.

2) Eine andere Portion der salzsauren Lösung wird, falls Eisen im eben vorangegangenen Versuch gefunden worden, mit Weinsäure und sodann mit überschüssigem Ammoniak, hat sich aber kein Eisen gezeigt, nur mit überschüssigem Ammoniak (ohne Weinsäure) versetzt. Wenn dadurch kein Niederschlag erfolgt, so sind phosphorsaure oder oxalsaure alkalische Erden nicht vorhanden. Wenn aber dadurch ein Niederschlag entsteht, so können beide vorhanden sein, und man glüht zu ihrer Nachweisung einen Theil des gesammelten Niederschlags auf Platinblech. Wird der geglühte Rückstand, mit Salzsäure übergossen, mit Brausen gelöst, so schliesst man auf Anwesenheit oxalsaurer Verbindungen. In diesem Falle giebt die salzsaure Lösung, mit essigsaurem Natron und Chlorcalcium versetzt, einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Ob phosphorsaure alkalische Erden (vielleicht zugleich mit oxalsauren) vorhanden sind, prüft man durch Auflösen eines Theils des Rückstandes in Salpetersäure, Zusetzen einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon und Erwärmen auf circa 40°. Ist ein Phosphat enthalten, so entsteht ein gelber Niederschlag. Oder man versetzt die neutralisirte Lösung mit essigsaurem Natron und einem Tropfen Eisenchlorid, wodurch ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd entsteht.

Ist Phosphorsäure vorhanden, so wird der ganze geglühte Rückstand in concentrirter Salpetersäure gelöst, in die Lösung Zinnfolie eingetragen und erwärmt. Alle Phosphorsäure findet sich im Präcipitat als weisses phosphorsaures Zinnoxyd, neben überschüssigem Zinnoxyd.

Im Filtrat finden sich nun die an die Oxalsäure und Phosphorsäure gebunden gewesenen alkalischen Erden, welche nach IV. von einander getrennt werden.

C. Der in verdünnter kalter Salzsäure unlösliche Rückstand (vergleiche *A*.) kann bestehen aus Schwefel, Schwefelkobalt und Schwefelnickel. Enthält er nur den erstern Körper, so ist der Rückstand weiss und verbrennt auf dem Platinblech vollständig. Ist Schwefelnickel oder Schwefelkobalt oder beide gleichzeitig vorhanden, so ist der Rückstand schwarz. Der Niederschlag wird in Königswasser gelöst, ein Theil der Lösung abgedampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und in Wasser aufgenommen. Setzt man zur Lösung Kaliumnitrit und lässt 12 Stunden stehen, so scheidet sich alles Kobalt als gelbes, pulveriges, salpetrigsaures Kobaltoxydulkali aus, während Nickel in Lösung bleibt.

Der Niederschlag wird zur Vorsicht noch mittelst Borax oder Phosphorsalzperle vor dem Löthrohr auf Kobalt geprüft.

Im Filtrat kann Nickel mit Natronlauge als apfelgrünes Nickeloxydulhydrat gefällt werden.

Oder der andere Theil der Lösung in Königswasser wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, Cyankalium zugesetzt und mit unterchlorigsaurem Natron erwärmt. Bei Gegenwart von Nickel entsteht ein Niederschlag von Nickeloxydhydrat.

IV. Gruppe.

Die Flüssigkeit, in welcher durch Schwefelwasserstoff (II.) oder durch Schwefelammonium (III.) entweder kein Niederschlag erfolgte, oder die von den durch diese Reagentien erzeugten Niederschlägen abfiltrirte, wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht und nöthigenfalls filtrirt. Sie wird sodann (oder die ursprüngliche Lösung, wenn man weiss, dass Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium keine Niederschläge hervorbringen) mit Salmiak und hierauf mit Lösung von kohlensaurem Ammon und etwas Aetzammoniak vermischt und erhitzt. Ein entstehender Niederschlag wird durch Filtration getrennt (das Filtrat nach V. behandelt) und mit dem Niederschlag wie folgt verfahren:

Er enthält Baryt, Strontian oder Kalk. Der Niederschlag wird mit Salzsäure übergossen, worin er sich löst. Ein Theil der Lösung wird mit Gypswasser versetzt; erfolgt sogleich ein weisser Niederschlag, so zeigt dies Baryt an, erfolgt er erst nach einiger Zeit, so ist Strontian zu vermuthen. Wenn sich gar keine Trübung zeigt, so ist nur Kalk vorhanden.

In diesem Falle setzt man zu dem mit Gypslösung nicht versetzten Theil Ammoniak und Ammoniumoxalat; ist Kalk vorhanden, so entsteht ein weisser Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

Hat aber Gypslösung einen Niederschlag erzeugt, so muss auf alle drei Körper Rücksicht genommen werden. Die mit Gypslösung nicht versetzte salzsaure Lösung wird dann mit Ammoniak genau neutralisirt und mit einer Lösung von neutralem Kaliumchromat versetzt, wodurch Baryt als gelbes Bariumchromat gefällt wird. Durch Filtriren trennt man den gelben Niederschlag und setzt zum Filtrat verdünnte Schwefelsäure. Strontiansulfat fällt nieder. Nach einigem Stehen wird wieder filtrirt und dieses Filtrat mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon auf Kalk geprüft.

V. Gruppe.

Die Flüssigkeit, in welcher entweder kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoff (II.), Schwefelammonium (III.) oder kohlensaures Ammon (IV.) hervorgebracht werden, oder welche nach Abscheidung der erzeugten Niederschläge durch Filtration sich ergeben hat, kann nun noch enthalten: Magnesium, Ammoniak, Kali, Natron und Lithion.

1) **Magnesia** wird erkannt durch Zusatz von phosphorsaurem Natron und Ammoniak zu einem Theile der Lösung, wodurch ein weisser Niederschlag entsteht, wenn sie zugegen ist.

Der Niederschlag ist phosphorsaures Magnesia-Ammoniak, welches beim Glühen, unter Entweichung von Ammoniak, in phosphorsaure Magnesia übergeht.

2) **Ammoniak** ist in der **ursprünglichen** Lösung oder dem ungelösten Körper (nie vorhanden in einer nur durch Alkalien aufschliessbaren Substanz) durch Mengen desselben mit Aetzkalk oder Uebergiessen mit Natronlauge und Erhitzen in einer Reagensröhre nachweisbar durch die **starkriechenden** Dämpfe, welche genähertes feuchtes Curcumapapier **röthen**, rothes Lacmuspapier bläuen, und in der Nähe eines mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Glasstabes **weisse Nebel** erzeugen. Geringe Mengen von Ammoniak werden durch das Nessler'sche Reagens nachgewiesen.

Die Behandlung des Filtrats zur Prüfung auf Kali, Natron und Lithion ist eine verschiedene, je nachdem Magnesia vorhanden ist oder nicht.

War keine Magnesia nachzuweisen, so dampft man die Lösung zur Trockne ab, glüht den Rückstand zur Vertreibung der Ammonsalze und nimmt wieder in Wasser auf. Die Lösung wird nun auf folgende Weise behandelt.

3) **Natron** lässt sich erkennen, wenn auf Zusatz von antimonsaurem Kali eine Fällung erfolgt; es ertheilt der farblosen Flamme eine gelbe Färbung.

4) **Kali** zeigt sich in der (nicht zu sehr verdünnten) Lösung bei Weinsäurezusatz durch einen weissen körnigen Niederschlag, oder sicherer durch Versetzen einer andern Portion mit etwas Platinchlorid, Abdampfen auf dem Wasserbade und Behandeln mit Weingeist, der ein gelbes (beim Glühen grau werdendes) Pulver ungelöst zurücklässt. Färbt die Löthrohrflamme violett.

Ist Natron neben Kali und Lithion vorhanden, so wird die Färbung, welche Kali und Lithion der Löthrohr- oder nichtleuchtenden Gasflamme ertheilt, durch die Natronfärbung verdeckt. Um in diesem Falle Kali neben Natron durch Flammenfärbung nachzuweisen, beobachtet man die gefärbte Flamme entweder durch Kobaltglas oder Indigolösung, wobei die gelbe Natronflamme verschwindet und nun die Kali- und Lithionflamme sichtbar wird.

Zur Nachweisung des Lithions wird das Gemenge der salzsauren Verbindungen mit wasserfreiem Alkohol-Aether extrahirt, die Lösung abgedampft und der Rückstand, welcher Chlorlithion ist, in der Flamme geprüft. Letztere wird carminroth gefärbt.

Hat die Probe (V. 1) Magnesia angezeigt, so muss diese, bevor zur Prüfung auf Kali, Natron und Lithion geschritten werden kann, entfernt werden. Man dampft die Lösung zur Trockne ein, vertreibt durch Glühen

die Ammonsalze, und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Die erhaltene Lösung wird bis zur alkalischen Reaction mit Barytwasser versetzt und filtrirt. Der überschüssige Baryt im Filtrat wird durch kohlensaures Ammon, dem etwas Ammoniak beigefügt ist, entfernt, filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft.

Die Ammonsalze werden durch Glühen vertrieben und der fixe Rückstand nach (V. 3 und 4) auf Kali, Natron und Lithion geprüft.

§ 18. **Auffindung der Säuren oder der sie vertretenden nichtmetallischen Stoffe.**

Die Untersuchung auf Säuren bietet im Allgemeinen weniger Schwierigkeiten dar, als die Untersuchung auf Basen, erstens weil die Zahl der häufiger vorkommenden Säuren nicht sehr bedeutend ist, und zweitens weil die Anwesenheit gewisser Basen die Abwesenheit bestimmter Säuren bedingt. Es giebt somit die Untersuchung auf Basen Anhaltspunkte, auf welche Säuren man Rücksicht zu nehmen hat und welche auszuschliessen sind.

Die Säuren lassen sich analog den Oxyden durch gewisse Reagentien in Gruppen bringen. Man wendet drei Hauptreagentien an: Chlorbarium, Bleiacetat und Silbernitrat, und erhält auf diese Weise vier Klassen von Säuren. Es ist jedoch nicht möglich, die Säuren, welche zu einer Gruppe gehören, von einander zu trennen, wie dies bei den Basen geschehen ist.

Zur Untersuchung ist es zweckmässig, die Säuren an Natron gebunden zu haben. Um dies zu erreichen genügt es meistens, die Lösung des Salzes mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Natron zu kochen, oder das trockne Salz mit festem Natriumcarbonat zu schmelzen. Der wässrige Auszug enthält die Säuren zum grössten Theile an Natron gebunden. Es ist selbstverständlich, dass die Schmelzung mit kohlensaurem Natron zum Aufsuchen von organischen Säuren nicht anwendbar ist, da dieselben dadurch zerstört werden.

Man macht die Lösung mit Salpetersäure (oder auch Essigsäure) neutral und setzt so viel von besagter Säure hinzu, dass eine kaum nachweisbare saure Reaction eintritt.

Hierauf wird zur Gruppirung geschritten.

Aus der bereiteten Lösung wird durch Chlorbarium gefällt:

Schwefelsäure weiss, in Salzsäure unlöslich.

Schweflige Säure	weiss,	in Salzsäure löslich.
Phosphorsäure	weiss,	
Arsensäure	weiss,	
Arsenige Säure	weiss,	
Chromsäure	gelb,	
Borsäure	weiss,	

Kohlensäure weiss, in Salzsäure (unter Aufbrausen) löslich*).

*) Natürlich muss hier die ursprüngliche Lösung oder Substanz angewandt werden.

Fluorwasserstoffsäure weiss, in Salzsäure schwer löslich.

Kieselsäure weiss, in Salzsäure löslich.

Kieselfluorwasserstoff weiss, durchscheinend, in verdünnter Salzsäure unlöslich.

Durch Bleiacetat werden gefällt:

Schwefelsäure weiss, in verdünnter Salpetersäure schwer löslich.

Schweflige Säure weiss, in Salpetersäure löslich.

Unterschweflige Säure weiss, in Salpetersäure löslich, bei längerem Kochen grau werdend.

Tetrathionsäure weiss, im Ueberschuss von Bleiacetat löslich.

Pentathionsäure weiss, in Salpetersäure löslich.

Schwefelwasserstoff schwarz, in verdünnter Salpetersäure unlöslich.

Phosphorsäure weiss, in Salpetersäure löslich.

Pyrophosphorsäure weiss, in Salpetersäure löslich.

Phosphorige Säure weiss, in Essigsäure unlöslich.

Arsenige Säure weiss,
Arsensäure weiss,
Chromsäure gelb,
Borsäure weiss,
} in Salpetersäure mehr oder weniger leicht löslich.

Chlorwasserstoffsäure weiss, in viel heissem Wasser löslich.

Bromwasserstoffsäure weiss, in Salpetersäure löslich.

Iodwasserstoffsäure gelb, in vielem Wasser löslich.

Fluorwasserstoffsäure weiss, in Salpetersäure löslich.

Unterchlorige Säure zuerst weiss, dann gelb, roth und braun (von PbO_2).

Bromsäure weiss, nur aus concentrirter Lösung fällbar.

Iodsäure weiss,
Ueberiodsäure weiss,
Kohlensäure weiss,
Kieselsäure weiss,
} in Salpetersäure löslich.

Durch Silbernitrat werden gefällt:

Schweflige Säure weiss, in Salpetersäure löslich, der Niederschlag wird durch Kochen schwarz.

Trithionsäure weiss, bald schwarz werdend.

Tetrathionsäure gelb, durch Kochen sofort schwarz.

Pentathionsäure gelb, bald braun werdend.

Unterschweflige Säure weiss, sich bald schwärzend.

Schwefelwasserstoff schwarz, in verdünnter Salpetersäure unlöslich.

Phosphorsäure gelb, in Salpetersäure löslich.

Pyrophosphorsäure weiss, in Salpetersäure löslich.
Phosphorige Säure weiss, bald schwarz werdend.
Unterphosphorige Säure weiss, nach kurzer Zeit schwarz.

Arsenige Säure gelb, Arsensäure rothbraun, Chromsäure braunroth, Borsäure weiss,	in Salpetersäure löslich.
Chlorwasserstoffsäure weiss, Bromwasserstoffsäure weiss, Iodwasserstoffsäure gelblich, Cyanwasserstoffsäure weiss,	in Salpetersäure unlöslich.

Chlorige Säure weiss, in vielem Wasser löslich.

Bromsäure weiss, Iodsäure weiss,	in Salpetersäure unlöslich.

Ueberiodsäure braun, in Salpetersäure löslich.
Kohlensäure weiss, in Salpetersäure unter Aufbrausen löslich.
Salpetrige Säure weiss, in viel heissem Wasser löslich.

Durch diese Reagentien werden nicht gefällt:

Unterschwefelsäure,
Chlorsäure,
Ueberchlorsäure,
Untersalpetersäure,
Salpetersäure.

Die organischen Säuren können durch die obigen Reagentien in folgende Klassen gebracht werden.

Durch Chlorbarium werden gefällt:

Oxalsäure*) weiss, Weinsäure weiss, Bernsteinsäure weiss,	in Chlorwasserstoffsäure löslich.

Durch Bleiacetat werden gefällt:

Cyanwasserstoffsäure weiss, Cyansäure weiss, (in heissem Wasser löslich) Oxalsäure weiss, Bernsteinsäure weiss, Aepfelsäure weiss, Weinsäure weiss, Citronensäure weiss, Benzoësäure weiss, Gerbsäure gelblich,	in Salpetersäure löslich.

*) Diese Säuren sind nur aus concentrirter Lösung durch Chlorbarium fällbar.

Durch Silbernitrat werden gefällt:

Cyanwasserstoffsäure weiss, Ferrocyanwasserstoffsäure weiss, Ferridcyanwasserstoffsäure orange, Rhodanwasserstoffsäure weiss, Nitroprussidwasserstoffsäure fleischfarben,	in Salpetersäure unlöslich.

Cyansäure weiss, in Salpetersäure löslich.

Ameisensäure weisse Blättchen, durch Kochen unter Kohlensäureentwicklung sich schwärzend.

Essigsäure weisse Schuppen, in heissem Wasser löslich.

Propionsäure weisse Blättchen, in Wasser schwer löslich.

Buttersäure weisser, flockiger Niederschlag.

Capronsäure weiss, in kaltem Wasser wenig löslich. Scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung in schönen Krystallblättchen aus.

Valeriansäure weisser, flockiger Niederschlag, in heissem Wasser löslich und sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidend.

Oxalsäure weiss, in Salpetersäure löslich.

Bernsteinsäure weiss, wird durch Kochen reducirt.

Weinsäure weiss, beim Kochen sich schwärzend.

Citronensäure weiss, durch Einwirkung des Lichts sich schwärzend.

Aepfelsäure weiss, wird durch Kochen reducirt.

Benzoësäure weiss, in heissem Wasser löslich.

Hippursäure weiss.

Salicylige Säure gelb, bald grau und schwarz werdend.

Salicylsäure weiss.

Gallussäure Ausscheidung von metallischem Silber.

Pyrogallussäure id. id.

Durch die Anwendung der erwähnten Reagentien können einige Säuren schon mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Ist dies nicht der Fall, so schreitet man zur weitern Untersuchung, welche in Folgendem besteht.

A. **Vorprüfungen.**

Man unterscheidet zunächst die in Wasser löslichen von den nur in Säuren löslichen, und den nur durch Alkalien aufschliessbaren Körpern.

a) **Die Substanz ist in Wasser löslich** (oder ein Theil davon, dessen Lösung man prüfen kann).

Man erhitzt einen kleinen Theil der festen Substanz auf dem Platinblech oder im Kölbchen, um zu sehen, ob organische Stoffe (Säuren) vorhanden sind, in welchem Falle in der Regel Schwärzung und Ausstossen brenzlicher Dämpfe erfolgt; je nach dem Ergebniss dieses Versuches nimmt man im Nachfolgenden auf organische Säuren Rücksicht oder nicht.

α) Auf Chromsäure, Arsensäure und arsenige Säure stiess man schon beim Aufsuchen der Basen; § 17. II. Gruppe.

β) Wenn beim Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der wässrigen Lösung Aufbrausen erfolgt, so kann dies von Schwefelwasserstoff (siehe unten *B.* 5) oder Kohlensäure (*B.* 1) herrühren.

γ) Wird die Lösung, mit Salzsäure und Zink gekocht, blau, so ist Molybdänsäure oder Wolframsäure vorhanden (*B.* 22 und 23).

δ) Wird einem andern Theile der Lösung ein Tropfen Eisenchlorid, das frei von überschüssiger Salzsäure ist, zugefügt, und dadurch eine blaue Färbung oder Fällung erzeugt, so ist Gerbsäure oder Gallussäure, im Falle rothbrauner Färbung oder Fällung Benzoësäure, Bernsteinsäure oder Essigsäure (siehe *B.* 25, 29, 30, 31 u. 32) vorhanden. Ein leicht zu charakterisirender Niederschlag von Berlinerblau zeigt die Gegenwart von Blutlaugensalz oder überhaupt von Ferrocyanverbindungen an.

ε) Eine weitere Probe der Flüssigkeit wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt und beim Entstehen eines Niederschlags filtrirt. (Hatte Salzsäure einen Niederschlag erzeugt, so muss von diesem abfiltrirt und die Lösung zu diesem Versuche verwendet werden.) Der Lösung wird Chlorbariumlösung zugesetzt. Wenn dadurch ein Niederschlag entsteht, so kann er herrühren:

1) bei Abwesenheit organischer Säuren: von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure (von der ersteren herrührend ist er in Salzsäure unlöslich). Die ganz neutral gemachte phosphorsäurehaltige Flüssigkeit fällt salpetersaure Silberoxydlösung gelb, und giebt mit Salmiak, Aetzammoniak und schwefelsaurer Bittererde versetzt einen Niederschlag (siehe übrigens *B.* 2, 7, 18, 19).

2) auch von Oxalsäure, Weinsäure, Citronsäure, die ebenfalls in genau gesättigter Lösung mit salpetersaurer Silberoxydlösung Fällungen bewirken; wovon ferner die Oxalsäure, mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt, einen sogleich erfolgenden in Essigsäure unlöslichen, die Weinsäure einen sogleich erfolgenden in Essigsäure löslichen, die Citronsäure einen erst nach dem Kochen erfolgenden, in Essigsäure löslichen Niederschlag giebt (siehe *B.* 26, 27, 28).

3) von einigen Säuren, die, wenn vorhanden, bei richtig geleiteter Untersuchung schon nach dem oben Angeführten (*A. a.* α—γ) gefunden worden sein müssten, wie Chromsäure, Kohlensäure, Arsensäure, arsenige Säure.

ζ) Man setzt zu der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Ein auch bei überschüssiger Salpetersäure bleibender Niederschlag rührt her von Chlor, Chlorwasserstoff, Iodwasserstoff, Bromwasserstoff, Cyanwasserstoff, Ferrocyanwasser-

stoff, Ferridcyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff. Letzterer ist schwarz, und die Säure konnte schon nach dem Obigen (*A. a.* β) entdeckt werden. Der von Ferridcyanwasserstoff ist rothbraun, die übrigen weiss oder gelblichweiss.

Der Niederschlag ist in Ammoniak leicht löslich, wenn er von Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff, schwer löslich, wenn er von Bromwasserstoff, und unlöslich, wenn er von Iodwasserstoff herrührt.

Diese sechs Säuren sind übrigens zu unterscheiden nach den unten angegebenen Merkmalen (*B.* 10, 13, 14, 15, 16).

η) Man versetzt die Lösung mit etwas schwefelsaurer Indigolösung und wenig Schwefelsäure; wird die blaue Farbe zerstört, so ist auf Salpetersäure (*B.* 9), Chlorsäure (*B.* 11), unterchlorige Säure (*B.* 12) zu schliessen. (Auch freies Chlor bewirkt dies.)

ϑ) Es sind nun von den häufiger vorkommenden Säuren noch übrig: Essigsäure, schweflige Säure und Fluorwasserstoffsäure, über deren Unterscheidung die Angaben unten (*B.* 3, 17, 25) Aufschluss geben.

b) **Man hat es mit einer nicht in Wasser, aber in Säuren löslichen Substanz zu thun.**

Auch hier wird der Glühversuch auf Platinblech oder im Kölbchen vorgenommen, um über die Gegenwart organischer Säuren Aufschluss zu erhalten, da deren jetzt schon erkannte Abwesenheit viele Versuche erspart. Die anzustellenden Versuche sind:

α) Man übergiesst die zerriebene Substanz mit Salpetersäure und erwärmt. Aufbrausen kann von Kohlensäure (siehe *B.* 1. unten) oder von schwefliger Säure und Schwefel, die die Salpetersäure zerlegen, so dass sie in röthlichen Dämpfen entweicht, herrühren. In der Lösung findet man alsdann Schwefelsäure (siehe *B.* 2).

Es können entweichen violette oder braune Dämpfe von Iod oder Brom (die nach *B.* 14 und 15) näher zu untersuchen sind; siehe auch unten *b.* ε).

β) Einen andern Theil der Probe versetzt man mit einer Lösung von kohlensaurem Kali und kocht; von einem entstandenen Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und einige Tropfen eisenchloridhaltiges Eisenchlorür zugesetzt, wodurch ein blauer Niederschlag erfolgt, wenn Cyanwasserstoff vorhanden ist (siehe *B.* 16).

γ) Ein anderer Theil der Masse oder der bei α gewonnenen Lösung in Salpetersäure wird mit Ueberschuss dieser Säure versetzt und salpetersaure Silberoxydlösung zugegeben; ein weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag zeigt Chlor.

δ) Ein Theil der mit Salzsäure gelösten und damit übersättigten Substanz wird mit Chlorbarium versetzt; ein Niederschlag beweist Schwefelsäure.

ε) Iod findet sich, wenn eine mit concentrirter Schwefelsäure erwärmte kleine Menge der Substanz Dämpfe entwickelt, die ein feuchtes mit Stärkmehlkleister bestrichenes Papier (oft erst nach einiger Zeit) bläuen.

ζ) Borsäure (siehe unten *B.* 18), Kieselsäure (s. unten *B.* 19), Fluorwasserstoff und Bromwasserstoff (s. unten *B.* 14 und 17), Chromsäure, Arsen und arsenige Säure fanden sich bei Gelegenheit der Aufsuchung der Basen (*A.* α) s. unten *B.* 20, 21, 24).

η) Phosphorsäure und Kleesäure, wenn sie sich an alkalische Erden gebunden fanden, sind schon bei Gelegenheit der Aufsuchung der Basen (siehe § 17. *C. b.* β) erkannt worden. Waren sie aber an schwermetallische Oxyde gebunden, so sind sie in der Flüssigkeit nachzuweisen, aus der durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium die Basen ausgeschieden wurden (wie, siehe diesen § *A. a.* ε., oben).

ϑ) Ein Theil der salzsauren Lösung wird mit Ammoniak versetzt, und falls dadurch eine Fällung entsteht, filtrirt, und dem alkalischen Filtrat etwas Chlorcalciumlösung zugefügt; entsteht dadurch ein in Essigsäure und Aetzkali löslicher Niederschlag, so hat man Weinsäure, entsteht dieser erst nach dem Kochen, so ist Citronsäure vorhanden. Ist er in Essigsäure unlöslich, und kann auch in der ammoniakalischen Lösung durch Gypssolution hervorgebracht werden, so ist die Säure Oxalsäure.

ι) Molybdänsäure und Wolframsäure (s. diesen §. *A.* γ) und *B.* 22 und 23 unten).

c) **Die Masse hat sich nicht, oder nur zum Theil in Säuren gelöst,** der Rückstand ist mit Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, oder sicherer in einem Tiegel mit 4 Theilen trocknem kohlensaurem Natron bis zum ruhigen Fliessen geglüht worden.

1) Die erkaltete Masse wird mit heissem Wasser gelöst und filtrirt, der Rückstand auf dem Filter ausgewaschen, und zunächst die Lösung untersucht. (Löst sich nichts anderes, als der Ueberschuss des Aufschliessungsmittels, so verfährt man nach *c.* 2), mit dem Rückstand nach *c.* 3) unten.)

α) Man setzt zu einem Theile der Lösung reine Salpetersäure, bis sie nicht mehr braust und stark Lacmuspapier röthet. (Der Geruch des entweichenden Gases giebt Andeutung, ob Schwefelwasserstoff vorhanden.) Erfolgt dadurch ein Niederschlag, so wird er auf einem Filter gesammelt, oder die klare Flüssigkeit über ihm, nachdem er sich zu Boden gesetzt hat, abgegossen, und die ausgeschiedene Masse näher geprüft. Dabei ist besonders auf Kieselsäure zu achten, welche übrigens in der Flüssigkeit enthalten sein kann, ohne sichtbar durch Salpetersäure abgeschieden zu werden; man hat sie nach *B.* 19) unten aufzusuchen.

β) Zu einem andern Theile der mit Salpetersäure versetzten Flüssig-

keit (oder der vom Niederschlag *α*) abfiltrirten Lösung) wird etwas einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt; ein dadurch entstehender weisser oder weisslicher Niederschlag deutet auf Chlor (siehe auch *B.* 10, 14, 15, 16).

γ) Zusatz einer Lösung von Chlorbarium zu der angesäuerten Flüssigkeit (*c.* 1) zeigt, wenn ein Niederschlag erfolgt, Schwefelsäure an.

δ) Borsäure, Kieselsäure und Fluorwasserstoffsäure (siehe unten *B.* 17, 18 und 19).

ε) Phosphorsäure. Man neutralisirt die angesäuerte Flüssigkeit (*c.* 1) genau und setzt Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu, wodurch ein gelblicher Niederschlag entsteht. Zu einem andern Theile der salpetersauren Lösung (*c.* 1) setzt man Ammoniak (filtrirt, falls ein Niederschlag erfolgt), versetzt die Lösung mit Salmiaklösung und schwefelsaurer Bittererde, wodurch im Fall der Gegenwart von Phosphorsäure ein Niederschlag erfolgt.

Die Phosphorsäure in salpetersaurer Lösung wird auch durch den gelben Niederschlag, den sie in der salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammoniak erzeugt, leicht erkannt. Dieser gelbe Niederschlag ist in Salpetersäure unlöslich, wird aber durch Ammoniak auf der Stelle gelöst. In dieser ammoniakalischen Lösung bringt die oben angegebene Flüssigkeit, welche Ammoniak, Salmiak und schwefelsaure Magnesia (Bittererde) enthält, den charakteristischen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurem Ammoniak-Magnesia hervor.

Man darf nicht vergessen, dass Arsensäure sich mit der sauren Molybdän- und mit der ammoniakalischen Magnesialösung wie Phosphorsäure verhält.

2) Wenn die Lösung in Wasser nur kohlensaures Natron ergiebt, so wird die geglühte Masse mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure aufgelöst, und die Lösung, wie oben (*c.* 1), zur Auffindung der Säuren oder nichtmetallischen Stoffe benutzt.

3) Es kann immer noch Rückstand, in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren schwer löslich oder unlöslich bleiben. Diesen prüft man zunächst, ob er ausgeschiedene Metallkörner oder Flimmern zeigt, sondert und löst diese in Säuren, zur Untersuchung wie bei der Auffindung der Basen angegeben. Oder man prüft, ob er Kohle enthält; diese wird, mit etwas Salpeter gemengt und erhitzt, unter Erglimmen zerstört werden. Ist die Lösung durch Schmelzen mit Salpeter erfolgt und die Farbe derselben gelblich, und entsteht darin nach Zusatz von Salpetersäure ein gelber Niederschlag mit Bleizuckerlösung, so war das Ungelöste Chromoxyd.

B. **Nähere Nachweise zur Erkennung der einzelnen Säuren oder nichtmetallischen Stoffe.**

1) **Kohlensäure.** Durch die Erscheinung des Aufbrausens bei Zusatz

von Säuren zu der Flüssigkeit, oder dem gepulverten Körper, also schon beim Lösungsversuch erkennbar. Sie ist ein farb- und geruchloses Gas. Leitet man sie in Kalkwasser, so entsteht ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Kalk, welcher sich in überschüssiger Kohlensäure als saurer kohlensaurer Kalk auflöst und beim Kochen der Lösung wieder ausgefällt wird. In wässriger Lösung an Alkalien gebunden, verräth sie sich zuweilen durch Eintauchen von Curcumapapier, das durch solche Lösungen (jedoch nicht immer) gebräunt wird.

2) **Schwefelsäure.** Durch Zusatz von Chlorbarium zu einem Theile der Flüssigkeit, der vorher mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert worden. (Weisse Trübung, in Salpetersäure und Chlorwasserstoff unlöslich.)

3) **Schweflige Säure.** Wird am Geruch nach verbrennendem Schwefel erkannt; durch Zusatz von Salpetersäure und Erwärmen wird sie in Schwefelsäure verwandelt (siehe deren Reaction). Mit etwas Salzsäure versetzt, wird aus ihr durch ein hineingestelltes Zinkstück Schwefelwasserstoff entwickelt.

Die schwefligsauren Salze geben beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure den charakteristischen Geruch nach schwefliger Säure.

Von der unterschwefligen Säure, Trithion-, Tetra- und Pentathionsäure unterscheidet sie sich dadurch, dass der Niederschlag der schwefligen Säure mit salpetersaurem Silber erst beim Kochen geschwärzt wird.

4) **Unterschweflige Säure** (dithionige Säure). Liefert mit Salzsäure erwärmt schweflige Säure, an ihrem Geruch erkennbar, und Schwefel fällt nieder; diese Reaction unterscheidet sie von allen andern Säuren des Schwefels. Der Niederschlag mit Silbernitrat zersetzt sich schon in der Kälte, indem das Silberhyposulfit sich in Silbersulfid verwandelt.)

5) **Schwefelwasserstoff.** Gas, nach faulen Eiern riechend; ein in Bleizuckerlösung getauchtes Papier braun färbend, in Lösung die gleichen Eigenschaften zeigend, und durch Salzsäure aus seinen Lösungen auszutreiben. Salpetersäure scheidet aus ihren Lösungen beim Erwärmen Schwefel aus, und bei fortgesetzter Einwirkung bildet sich Schwefelsäure. (Zu beachten beim Auflösen der Substanz.)

Ganz geringe Mengen von Schwefelwasserstoff können erkannt werden durch ihr Verhalten gegen Nitroprussidnatrium. Versetzt man die Flüssigkeit mit Natronlauge und Nitroprussidnatrium, so entsteht eine rothviolette Färbung, wenn Schwefelwasserstoff zugegen war.

6) **Schwefel.** Zeigt sich als solcher nicht in wässrigen, noch sauren Auflösungen, sondern als Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff.

Er, sowie alle seine Verbindungen geben mit Soda auf Kohle Schwefellebern, die, auf ein Silberblech gelegt und befeuchtet, einen schwarzbraunen Fleck und sonst die Reaction des Schwefel-

wasserstoffs (5) zeigen. Verbrennt, nach schwefliger Säure riechend, ohne Rückstand. Mit Salpetersäure gekocht bildet er Schwefelsäure.

7) **Phosphorsäure** (gewöhnliche, dreibasische). In neutralen Lösungen durch salpetersaures Silberoxyd gelber, in Salpetersäure und Ammoniak löslicher Niederschlag. Chlorcalcium oder Chlorbarium ebenfalls in neutralen Lösungen weisse Niederschläge, in Essigsäure wieder löslich.

Magnesiumsulfat erzeugt in einer ammoniakalischen, salmiakhaltigen Lösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat.

Geringe Mengen Phosphorsäure findet man durch Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak und überschüssiger Salpetersäure, wodurch ein gelber Niederschlag (Phosphor-Molybdänsäure) erzeugt wird.

8) **Phosphor,** mit Metallen verbunden vorkommend, wird durch Salpetersäure oder Salpetersalzsäure in Phosphorsäure verwandelt; der freie wird leicht an seinen Eigenschaften erkannt.

9) **Salpetersäure** und **salpetrige Säure.** Verdünnte Lösungen sind durch Abdampfen etwas zu concentriren; Zusatz eines Tropfens Indigolösung, einiger Tropfen Schwefelsäure und Erwärmen führt das Blau in Braungelb über. Mit Salzsäure vermischt und durch Verdampfen concentrirt, wird aus den Lösungen Chlor entwickelt und in der Mischung ein Blättchen echten Blattgoldes gelöst. Mit Kohle gemengt und erhitzt geben ihre Salze Verpuffungen. Sehr geringe Spuren lassen sich nachweisen durch Zusatz reinen Kaliumeisencyanürs und reiner concentrirter Salzsäure, Erwärmen, Sättigen mit kohlensaurem Ammoniak, nöthigenfalls Filtriren und Zusatz eines oder zweier Tropfen Schwefelammonium, wodurch eine violette oder eine purpurne Färbung entsteht.

Giebt man in ein Glas einen Krystall von Eisenvitriol, fügt concentrirte Schwefelsäure hinzu und lässt nun die salpetersäurehaltige Flüssigkeit zufliessen, so umkleidet sich der Krystall mit einer braunen Schicht (Auflösung des gebildeten Stickoxyds in Eisenvitriol). Man kann auch die Lösung im Reagensrohr mit concentrirter Schwefelsäure versetzen, dann abkühlen und hierauf vorsichtig eine Lösung von Eisenvitriol zufliessen lassen. An der Grenze der Flüssigkeiten bildet sich eine braune Zone. Die Lösungen der salpetrigsauren Salze geben mit Iodkalium-Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure versetzt Iodstärke, durch welche die Flüssigkeit blau gefärbt wird.

10) **Chlorwasserstoffsäure** (Salzsäure) und Chlormetalle. Alle Lösungen, worin sie sich findet, liefern mit salpetersaurer Silberoxydlösung weisse, im Licht sich bläuende, in Aetzammoniak sich lösende, in Salpetersäure unlösliche Niederschläge. Mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung erfolgen weisse, in verdünnten Säuren unlösliche Niederschläge. Mit concentrirter Schwe-

felsäure übergossen entwickeln die Chlormetalle Chlorwasserstoffdämpfe, an ihrem stechenden Geruche erkennbar.

11) **Chlorsäure** entwickelt durch Zusatz von Chlorwasserstoff zu ihren Lösungen Chlor. Ihre Salze bleichen an und für sich nicht (wohl aber die Säure, wenn sie frei, wie sie aber sehr selten, und in technischen Producten nie vorkommt), die Chlorate erst nach Zusatz von Chlorwasserstoff. Ihre Salze verpuffen auf glühender Kohle; werden sie erhitzt, so bleibt Chlormetall zurück, in dessen Lösung sich Chlorwasserstoff (10) nachweisen lässt.

12) **Unterchlorige Säure** riecht dem Chlor ähnlich, wirkt bleichend auf organische Farbstoffe, sowie ihre Salze; Bleizuckerlösung wird zuerst weiss (Chlorblei), bei vermehrtem Zusatz braun (Bleisuperoxyd) durch diese gefällt. Die erhitzten Salze zeigen immer die Reaction der Chlorwasserstoffsäure. Mit Salzsäure übergossen lassen die unterchlorigsauren Verbindungen unter Aufbrausen Chlor entweichen. Ihre Lösungen entwickeln mit geringen Mengen von Kobaltsulfat erhitzt Sauerstoffgas.

13) **Chlor.** In seinen gelösten Verbindungen an der Chlorwasserstoffreaction (10) erkennbar. Frei oder in wässriger Lösung durch seinen Geruch, durch die Eigenschaft beim Schütteln mit unlöslichem Quecksilberchlorür dasselbe theilweise in Wasser lösliches Chlorid zu verwandeln, durch seine bleichende Wirkung auf organische Farben, und seine bläuende auf ein Papier, das mit Stärkekleister, dem etwas Iodkaliumlösung beigemischt worden, zu erkennen.

14) **Brom** und **Bromwasserstoff.** Das freie in Lösung färbt Stärkmehl gelbroth. Die gelösten Brommetalle oder Bromwasserstoff, mit Chlorwasser und Aether geschüttelt, färben denselben rothbraun oder gelb von ausgeschiedenem Brom. An Aetzkali giebt dieser Aether das Brom ab, aus welcher Verbindung es durch Erwärmen mit Schwefelsäure in rothen, Stärkmehl-Kleisterpapier rothgelb färbenden Dämpfen abgeschieden wird.

Die meisten trocknen Brommetalle, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entwickeln braunroth gefärbte Bromdämpfe.

15) **Iod** und **Iodwasserstoff.** Das freie Iod in Lösung färbt Stärkmehlkleister rothviolett bis blau, Schwefelkohlenstoff violettroth; ebenso die Lösung der Iodmetalle, wenn sie zuerst mit etwas Schwefelsäure und wenig rauchender Salpetersäure oder Kaliumbichromat versetzt worden sind. Die löslichen Iodmetalle fällen salpetersaures Quecksilberoxydul grüngelb, salpetersaures Quecksilberoxyd roth, Silberlösung weissgelblich, der Niederschlag ist in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich.

16) **Cyanwasserstoff** (Blausäure), Ferrocyan- und Ferridcyanwasserstoffsäure und Cyanmetalle. Die freie Säure ist flüchtig, von betäubendem Bittermandelgeruch, aus den Lösungen der Cyan-

metalle leicht durch Salzsäure und Erhitzen auszutreiben. Wird einer Cyanwasserstoff haltenden Lösung zuerst Eisenoxyduloxydsalzlösung, dann Natronlauge zugesetzt, geschüttelt und endlich Salzsäure zugegeben, so erfolgt ein blauer Niederschlag. Mit Schwefelammonium auf einem Uhrglase verdampft entsteht Rhodanammonium, welches sich mit Eisenchlorid blutroth färbt.

Die löslichen Cyanmetalle geben (mit Ausnahme des Cyanquecksilbers) in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der sich nicht in Salpetersäure, aber in Aetzammoniak löst. Die Ferrocyan- und Ferridcyanmetalle geben ebenfalls Niederschläge mit Silberlösung; erstere weisse, letztere rothbraune, die ebenfalls in Salpetersäure, aber auch in Ammoniak unlöslich sind. Letzterer wird durch Ammoniak weiss. Die löslichen Ferrocyanmetalle geben mit Eisenoxydsalzen, die löslichen Ferridcyanmetalle mit Eisenoxydulsalzen sogleich blaue Niederschläge.

17) **Fluorwasserstoffsäure** (Flusssäure). Die freie Säure ist flüchtig, wird aus ihren Verbindungen, den Fluormetällen, durch Schwefelsäure und Erwärmen ausgetrieben; eine klare Glasplatte (oder besser ein Uhrglas, mit Wachsgrund überzogen, in den einige Schriftzüge eingegraben sind), über einen Platintiegel gelegt, worin das flusssaure Gas entwickelt wird, wird an den von Wachs blossgelegten Stellen matt.

18) **Borsäure.** Die freie Säure giebt, mit Weingeist vermischt, an und für sich, ihre Verbindungen, nachdem etwas concentrirte Schwefelsäure zugesetzt worden, beim Entzünden des Weingeists eine Flamme mit grünen Rändern.

19) **Kieselsäure** (Kieselerde). Sie ist, wie ihre Salze, mit Ausnahme der alkalischen, in Wasser unlöslich; sie löst sich in Flusssäure und wird bei hinreichender Menge der letzteren ganz verflüchtigt; einige ihrer Verbindungen lösen sich in andern Säuren; andere widerstehen auch diesen. Die freie, aus ihren Verbindungen abgeschiedene, Kieselsäure ist löslich in kochenden Lösungen ätzender und kohlensaurer Alkalien. Eine kieselerdehaltige Verbindung, mit Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure versetzt, zur Trockne verdampft, lässt nach dem Wiederaufnehmen in Wasser und wenig Salzsäure die Kieselerde als ein feines Pulver zurück, das in nicht zu viel Soda auf dem Platindraht zu einem klaren und nach dem Abkühlen klar bleibenden Glase sich lösen lässt.

20) **Arsensäure.** Wird sie oder eine Verbindung derselben mit Soda auf Kohle in der innern Löthrohrflamme erhitzt, so entwickelt sich ein knoblauchähnlicher Geruch. Wird zu ihrer Lösung oder der eines alkalischen Arseniats etwas Magnesiumsulfat, welchem vorher Ammoniak und etwas Salmiak zugesetzt worden war, zugefügt, so erfolgt ein weisser Niederschlag.

21) **Arsenige Säure** zeigt vor dem Löthrohr das Verhalten der Arsensäure, nicht das nämliche aber gegen Bittersalz und Salmiak, wodurch

sie unterscheidbar sind. Andere Nachweise siehe arsenige Säure § 17. Gruppe *B. a.*

22) **Molybdänsäure** giebt, wie ihre Verbindungen, in der innern Löthrohrflamme oder in der nichtleuchtenden Gasflamme mit Phosphorsalz grüne, mit Borax braune Perlen, die in der äussern Flamme heller, gelbgrünlich werden. Die mit Salzsäure versetzte Lösung wird durch einen hineingesteckten Zinkstab blau.

23) **Wolframsäure** wird mit Phosphorsalz in der innern Flamme des Löthrohrs oder in der Gasflamme blau (eisenhaltige roth), welche Farbe in der äussern Flamme wieder verschwindet. Wird dem Glas ein Zinnsplitter zugesetzt, so wird auch bei Eisengehalt das Glas blau oder grün. Mit Borax giebt sie in der innern Flamme ein gelbes Glas.

24) **Chromsäure.** Die Lösungen, ihre Salze fällen lösliche Baryt- und Bleioxydsalze gelb, Silbersalze und Quecksilberoxydulsalze roth; Salpetersäure löst diese Niederschläge auf. Mit Salzsäure und Weingeist gemischt, werden die Lösungen grün. Schwefelwasserstoff bringt in ihren Lösungen das Gleiche hervor.

25) **Essigsäure** ist flüchtig, von bekanntem charakteristischem Geruch und lässt sich aus ihren Verbindungen durch Erwärmen mit wässriger Schwefelsäure austreiben. Die aus Salzen u. s. w. durch Destillation mit wässriger Schwefelsäure aus einer Retorte in die Vorlage getriebene Säure liefert mit überschüssiger zerriebener Bleiglätte längere Zeit zusammengelassen eine Curcumapapier röthende Flüssigkeit. Essigsaures Salz (oder Essigsäure mit Aetznatron gesättigt) färbt einen Tropfen Eisenchlorid blutroth. Durch Erhitzen eines essigsauren Salzes mit Schwefelsäure und etwas Weingeist oder Amylalkohol entwickelt sich der angenehme Geruch nach Essigäther oder essigsaurem Amyläther.

Erhitzt man ein trocknes essigsaures Alkalisalz mit arseniger Säure im Glasrohr, so entwickelt sich der charakteristische heftige Geruch nach Kakodyloxyd.

26) **Weinsäure.** Dieselbe, sowie ihre Salze verbreiten beim Erhitzen einen leicht erkennbaren Geruch nach verbranntem Zucker. Die Lösung der Säure oder eines ihrer Salze giebt mit Kalkwasser einen weissen, in Säuren und kalter Kalilauge löslichen Niederschlag. Gypslösung bringt diesen Niederschlag nicht hervor. Essigsaures Kali bringt in ihren nicht zu verdünnten Lösungen sogleich oder nach Zusatz von Essigsäure einen krystallinisch körnigen Niederschlag von Weinstein hervor.

Zur Trennung der Weinsäure von der Oxalsäure versetzt man die Auflösung mit Kalkwasser, wodurch beide Säuren ausgefällt werden. Das Calciumtartrat kann durch Chlorammonium aus dem Niederschlage gelöst werden.

27) **Oxalsäure.** Die freie Säure, sowie ihre in Wasser oder in Essig-

säure löslichen Salze geben mit Gypslösung versetzt einen weissen, in Essigsäure und Ammoniak nicht, aber in Salz- und Salpetersäure löslichen Niederschlag. Sie selbst oder ihre Salze werden beim Erwärmen mit Schwefelsäure nicht geschwärzt, und entwickeln Kohlensäure und Kohlenoxyd.

28) **Citronsäure.** Die freie Säure in wässriger Lösung wird durch Kalkwasser in der Kälte nicht, aber bei überschüssigem Kalk in der Hitze weiss gefällt. Ein neutrales Salz derselben, mit Chlorcalcium versetzt, giebt erst nach dem Erhitzen eine Fällung.

29) **Gerbsäure.** Schwefelsäure bringt einen Niederschlag in ihren Lösungen hervor; ebenso eine Lösung von Leim. Bringt man ein Stückchen von thierischer Haut in ihre Auflösung, so wird sie von dieser völlig aufgenommen. Eisenoxydsalze geben eine blau- oder grünschwarze Fällung.

30) **Gallussäure.** Ihre Lösung wird durch Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze dunkelblau, durch Leimlösung aber nicht gefällt, die Haut zieht sie nicht an.

31) **Benzoësäure,** flüchtig in der Hitze, schwerlöslich in kaltem Wasser, giebt aus ihren neutralen Salzen durch Eisenchlorid einen braunen in Säuren löslichen Niederschlag.

Durch eine Mischung von Chlorbarium, Ammoniak und Alkohol wird die Benzoësäure nicht gefällt (Unterschied von der Bernsteinsäure).

32) **Bernsteinsäure,** löslicher in Wasser als Benzoësäure. Verhält sich gegen Eisenchlorid wie jene, giebt einen Niederschlag, wenn sie mit einer Mischung von Ammoniak, Chlorbarium und Weingeist versetzt wird.

33) **Pikrinsäure** bildet mit Wasser eine gelbe Lösung, welche Seide und Wolle gelb färbt. Ihre Salze sind explosiv. Wird ihre Lösung mit etwas Ammoniak eingedampft, dann mit einigen Tropfen Cyankaliumlösung versetzt, so entsteht selbst bei Spuren von Pikrinsäure eine rothe Lösung von gebildetem isopurpursaurem Kali. Versetzt man eine Traubenzuckerlösung mit Natronlauge und einer geringen Menge von Pikrinsäure und erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraunroth.

IV. Capitel.

Prüfung des Brunnen- und Flusswassers, und Bestimmung darin gelöster Körper, vornehmlich solcher, von welchen die Härte des Wassers herrührt.

§ 19. Das Wasser der Quellen, Bäche und Flüsse ist nur in den seltensten Fällen frei von Beimengungen. Diese sind theils gasförmige, theils starre Körper, und stammen einerseits aus dem Pflanzen- und Thierreich, anderseits aus dem Mineralreich ab.

Von gasförmigen Körpern sind es hauptsächlich die Bestandtheile der Luft, die sich im sogenannten süssen Wasser aufgelöst finden, ferner namentlich Kohlensäure, und in seltenen Fällen in fauligen Wassern Schwefelwasserstoff und einige andere Gasarten.

Die festen Bestandtheile sind Kalk-, Bittererde- und alkalische Salze, sowie organische Materie, und in untergeordneter Menge Kieselsäure, Thonerde, Eisen, Mangan.

Es sind für viele technische Anwendungen namentlich die Kalkerde- und Bittererdesalze, nächst diesen die organischen Bestandtheile und das Eisen von nachtheiligem Einfluss, und es ist von Wichtigkeit, diese nachweisen und ihrer Menge nach bestimmen zu können.

Die Mittel, durch welche die verschiedenen, im Wasser aufgelöst vorkommenden Stoffe angezeigt werden, sind:

Kalkwasser: Niederschlag von kohlensaurem Kalk — **Kohlensäure.**

Salpetersaure Silberlösung, nachdem dieser vorher etwas reine Salpetersäure beigemischt worden: weisser, in Ammoniak wieder löslicher Niederschlag — **Chlorverbindungen**; schmutzigbräunlicher Niederschlag in einem vorher schwach mit Schwefelsäure versetzten Wasser — **Schwefelwasserstoff** oder **Schwefelalkalien.**

Geringe Mengen von diesen letztern werden auf Zusatz von Nitroprussidnatrium an der violetten Färbung leicht erkannt.

Ein Tropfen Indigolösung, mit dem Rückstand einer grössern auf dem Wasserbad verdampften Wassermenge zusammengebracht und unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure erwärmt, wird entfärbt. Der Rückstand mit concentrischer Schwefelsäure und nach dem Erkalten mit Eisenvitriollösung versetzt, erzeugt eine braune Zone an der Begrenzung der beiden Flüssigkeiten. — 10 bis 20 C. C. Wasser mit etwas echtem Blattgold und Salzsäure eingedampft giebt eine gelbe Lösung, die sich, nach dem Filtriren mit Zinnchlorür versetzt, mehr oder weniger roth färbt, — **salpetersaure Salze.**

Iodkalium-Stärkekleister in angesäuerter Flüssigkeit wird intensiv blau gefärbt. — Metadiamidobenzol in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch Thierkohle vollständig entfärbt, erzeugt mit dem Wasser eine gelbe Färbung — **salpetrigsaure Salze.**

Das Nessler'sche Reagens (alkalische Iodkalium-Iodquecksilberlösung), oder die Bohlig'sche Flüssigkeit [Sublimat ($HgCl_2$) mit einigen Tropfen kohlensaurem Kali] zeigen **Ammoniak** oder **Ammoniaksalze** an.

Chlorbarium in dem mit Salzsäure etwas angesäuerten Wasser: ein weisser Niederschlag — **schwefelsaure Salze.**

Kleesaures Ammoniumoxyd (oder Kleesäure mit Zusatz einiger Tropfen Aetzammoniak): weisser Niederschlag — **Kalksalze.**

Salmiaklösung und kohlensaures Ammoniumoxyd dem Wasser zugesetzt, vom Niederschlag abfiltrirt, Versetzen des Filtrates

mit Lösung von phosphorsaurem Natron und etwas Ammoniak: ein weisser Niederschlag — **Bittererde.**

Es wird eine grössere Menge des Wassers, wenigstens 2 Liter, bis auf etwa ein Drittel seines Volumens verdampft, dann Barytwasser so lange hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, erwärmt und filtrirt. Das Filtrat wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd oder verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und filtrirt, das Filtrat in einer Schale zum Trocknen eingedampft und zum Glühen erhitzt. War der überschüssige Baryt vollständig gefällt und zur Vertreibung der Ammoniumsalze hinlänglich erhitzt worden, und es bleibt ein Rückstand, so sind dies **Alkalisalze.** (Nur höchst selten ist deren Menge so gross, dass sie auf die Eigenschaften des Wassers wesentlich einwirken. Eine weitere Untersuchung, ob es Kali- oder Natronsalze seien, ist zu technischen Zwecken zu entbehren; siehe indessen Capitel III.).

Organische Materie wird gewöhnlich nachgewiesen durch Abdampfen des Wassers in einer Platin- oder Porzellanschale auf dem Wasserbad. Wird der dabei erhaltene trockne Rückstand stärkerer Hitze ausgesetzt, und bräunt er sich dadurch unter Ausstossen eines brenzlichen Geruches, so beweist dies organische Stoffe.

Besser verfährt man nach der weiter unten angegebenen Methode, mittelst Kaliumhypermanganatlösung.

Wenn man dem Wasser etwas Kalkmilch zusetzt und damit bis zur Trockne in einer Retorte eindampft, alsdann erhitzt und an die Oeffnung des Retortenhalses ein feuchtes Curcumapapier oder einen in Salzsäure getauchten Glasstab hält, so kann man auf diese Art nachweisen, ob stickstoffhaltige (also wahrscheinlich thierische) Materie im Wasser enthalten ist, indem die Dämpfe Ammoniak enthalten, welches das Curcumapapier bräunt und weisse Nebel in der Nähe des Glasstabes bildet.

Es enthalten sehr viele Wasser organische Stoffe, ohne dass sie deswegen zum Hausgebrauch oder zu technischen Anwendungen untauglich wären. Man kann sich überzeugen, ob der Gehalt an solchen Stoffen grösser ist, als in normalen Quell- und Flusswassern, indem man dem Wasser einige Tropfen Goldchlorid zusetzt, bis ein schwach gelblicher Schimmer eintritt. Bleibt diese Farbe beim Kochen unverändert, so ist der Gehalt an organischen Stoffen nicht bedeutend; wird aber das Wasser beim Kochen violett oder bläulich, so ist die Menge dieser Körper doch so gross, dass der Gebrauch solchen Wassers zum Trinken etc. nicht rathsam ist.

Es ist in Betreff der Kalksalze nicht gleichgültig, wie sie, d. h. in welchen Verbindungen dieselben im Wasser enthalten sind. Vorzugsweise kommen sie vor als schwefelsaure Kalkerde und als kohlensaure Kalkerde. Man überzeugt sich von der Gegenwart der kohlensauren Kalkerde durch Zusatz einiger Tropfen einer Abkochung von Brasilienholz (Rothholz); diese wird violett durch kohlensaure Kalk-

erde. Kohlensaure Alkalien bewirken zwar das Nämliche, doch sind diese sehr selten in gewöhnlichen Quell- und Flusswassern; man kann sich vorher überzeugen, ob diese die Reaction bewirkten, oder ob sie von kohlensaurem Kalk herrührt, wenn man dem Wasser einen Tropfen Chlorcalciumlösung zusetzt. Es wird dadurch getrübt in Gegenwart von kohlensaurem Natron oder Kali, bleibt aber klar, wenn diese nicht vorhanden sind.

Zu einer vollständigen qualitativen Analyse des Wassers hat man den systematischen Gang Capitel III. einzuschlagen. Bei einigen Reactionen ist nöthig, grössere Mengen Wassers einzudampfen und den Rückstand zu untersuchen. Am besten ist es, wenn man sich von diesem zwei concentrirte Lösungen macht, die eine das enthaltend, was sich bei Wiederaufnahme in Wasser, die andere, was sich in verdünnter Salzsäure löst, und jede gesondert analysirt.

§ 20. Die **Mengebestimmung** der in einem Wasser enthaltenen Bestandtheile geschieht in folgender Weise:

Ein bis zwei Liter Wasser werden in einer gewogenen Platin- oder Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, alsdann bei 125° C. im Luftbade bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen. Der Gewichtsunterschied giebt die Menge der gesammtfesten Bestandtheile an. Wird die Schale stärkerer Erhitzung ausgesetzt, so verkohlen und verbrennen die organischen Bestandtheile und noch ein Theil des zurückgebliebenen Wassers, auch möglicherweise andere flüchtige Stoffe werden verflüchtigt; der nunmehr bleibende Rückstand enthält nur die feuerbeständigen Substanzen.

Gewöhnlich hat aber der kohlensaure Kalk einen Theil seiner Kohlensäure verloren und ist ätzend geworden, und ebenso sind die Ammoniaksalze verflüchtigt und die salpetersauren Salze zersetzt worden, so dass der Gewichtsverlust durch das als organische Bestandtheile Angenommene zu gross ausfällt. Man befeuchtet den Glührückstand wenig und stellt ihn etwa 10—12 Stunden lang in ein bedecktes Glas, worin, aus Kreide und etwas Schwefelsäure, Kohlensäure entwickelt wird. In dieser Kohlensäureatmosphäre wird die Kalkerde wieder zu kohlensaurer Kalkerde. Man trocknet wie zu Anfang im Trockenkasten bei 125° C., bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, und notirt den Unterschied der Gewichte beider Rückstände. Auch kann man mit kohlensaurem Ammoniumoxyd befeuchten und nochmals gelinde erhitzen. Bei dieser Vorsicht fällt die Bestimmung der organischen Bestandtheile genauer aus.

Zur Bestimmung der organischen Bestandtheile lässt sich auch eine Lösung von übermangansaurem Kali anwenden. *Monnier* bedient sich einer frisch bereiteten Lösung von 1 Gramm des Salzes in 1 Liter Wasser. Um die Mühe des jedesmaligen Abwägens zu umgehen, kann verfahren werden, wie bei Anwendung von Chamäleonlösung gewöhnlich geschieht, man sucht den Titre der gegebenen Lösung (siehe Capitel II.) mittelst

Normaloxalsäurelösung auf und braucht sie zur Bestimmung der organischen Bestandtheile im Wasser. Hat man einmal bestimmt, wie viel der *Monnier*'schen Lösung dem C.C. Normaloxalsäure entspricht, so lässt sich leicht aus jeder beliebigen Chamäleonlösung berechnen, wie viel Milligramm übermangansaures Kali zur Zerstörung des Organischen im Wasser gebraucht werden. Auch könnte man auf Oxalsäuretitre reduciren, d. h. das Verhalten so ausdrücken, dass der Gehalt an organischen Bestandtheilen wirkt wie x Gramm Oxalsäure im Liter Wasser.

Am besten ist, man bereitet sich eine Lösung von Kaliumhypermanganat, welche 0,633 Grm. reines Salz per Liter enthält. Diese entspricht einer Oxalsäurelösung von 1,26 Grm. per Liter. 1 C.C. der Kaliumhypermanganatlösung wird durch ungefähr 3,2 Milligramm organischer Substanz entfärbt. *Kubel* und *Schulz* wenden Lösungen von der halben Stärke an, welche pro Liter 0,3165 reines Kaliumhypermanganat enthalten.

Man operirt auf folgende Weise.

In einem Glaskolben werden 200 C.C. Wasser mit 2 C.C. reiner Schwefelsäure angesäuert.

Hierauf wird beinahe zum Kochen erhitzt und nach und nach so viel Hypermanganatlösung zugegeben, bis röthliche Färbung eintritt, welche auch nach 5 Minuten langem Erhitzen sich erhält.

Man lässt nun 5 C.C. Oxalsäurelösung in das Wasser fliessen, wodurch Entfärbung bewirkt wird. Hierauf wird der Ueberschuss von Oxalsäure durch Chamäleonlösung zurück titrirt. Da 5 C.C. dieser Lösung 5 C.C. Oxalsäurelösung zersetzen, braucht man jetzt nur 5 C.C. von der Gesammtsumme der verbrauchten Hypermanganatlösung abzuziehen, um die Anzahl Cubikcentimeter zu haben, welche der organischen Substanz in 200 C.C. Wasser entsprechen; diese Zahl mit 5 multiplicirt ergiebt den Gehalt der organischen Substanz im Liter Wasser.

Schulz versetzt das Wasser mit Natronlauge, oxydirt dann mit der Chamäleonlösung und titrirt nach Zusatz von Schwefelsäure mit Oxalsäure den Ueberschuss der letztern wieder mit Chamäleonlösung zurück.

Zur Bestimmung der Salpetersäure versetzt *Marx* in einem Kölbchen 50 C.C. des zu untersuchenden Wassers mit 100 C.C. concentrirter reiner Schwefelsäure, unter Umschütteln der Flüssigkeit im Kolben, wobei Erhitzung auf etwa 120° stattfindet. Dann wird aus einer Bürette eine sehr verdünnte Lösung von Indigoschwefelsäure zugegossen. Die Flüssigkeit wird gelb, und beim ersten überschüssigen Tropfen erscheint sie grün; dies zeigt das Ende der Reaction an. Die Indigolösung wird empirisch titrirt mittelst einer Lösung chemisch reinen salpetersauren Kalis. Aus der verbrauchten Menge von Cubikcentimetern Indigoschwefelsäure lässt sich leicht die Salpetersäuremenge berechnen. Die Titration muss rasch und unter Umschütteln vorgenommen werden, die Temperatur darf nicht unter 100° sinken.

Wohl ins Auge zu fassen ist es bei dieser Bestimmung, dass das fragliche Wasser nicht mehr als 5—6 Milligramme per 50 C. C. an Salpetersäure enthalten darf, weil sonst die Flüssigkeit durch die Oxydationsproducte des Indigo zu stark sich färben und die Endreaction dadurch an Schärfe verlieren könnte. In dem Falle, wo eine grössere Menge Salpetersäure in dem Wasser vorkommen sollte, würde man es mit destillirtem Wasser auf das zehnfache Volumen verdünnen, was fast immer ausreicht.

Tiemann verwendet eine Indigolösung, von welcher 6—8 C. C. einem Mlgrm. Salpetersäure (N_2O_5) entsprechen und macht den Versuch mit solchen Wassermengen, welche höchstens 3—4 Mlgrm. Salpetersäure in 25 C. C. Flüssigkeit enthalten. Er versetzt nach *Trommsdorf* 25 C. C. davon mit 50 C. C. concentrirter Schwefelsäure, ermittelt durch einen Vorversuch die zu verbrauchende Indigolösung und setzt diese bei einem zweiten Versuche auf einmal hinzu und titrirt bis zur Grünfärbung.

Sehr gute und genaue Resultate giebt die Methode der Salpetersäurebestimmung, welche zuerst von *Schlösing* angewendet und später von *Schulze* und *Tiemann* vereinfacht ist, und welche darauf beruht, die Menge des aus der Salpetersäure durch Eisenchlorür entwickelten Stickoxyds als Maass für die vorhandene Salpetersäure zu benutzen. — $(6\,FeCl_2 + 2\,KNO_3 + 8\,ClH = 4\,H_2O + 2\,KCl + 3\,Fe_2Cl_6 + N_2O_2)$. Nach *Tiemann* werden 100—300 C. C. Wasser in einer Schale auf etwa 50 C. C. eingedampft und diese zusammen mit den abgeschiedenen Erdalkalicarbonaten in ein etwa 150 C. C. fassendes Kölbchen *A* Fig. 41

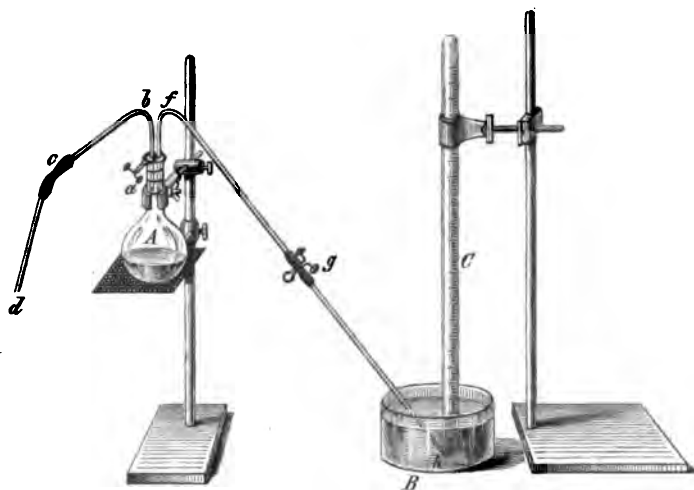


Fig. 41.

gebracht und mit wenig destillirtem Wasser nachgespült. Der Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen und mit

den beiden gebogenen Röhren *abc* und *fg* versehen, von denen die erstere unterhalb des Stopfens zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen ist. Die zweite schneidet genau mit der untern Fläche des Stopfens ab. Bei *c* und *g* befinden sich Kautschukschläuche, die durch Quetschhähne verschlossen werden können. *B* ist eine mit 10procentiger Natronlauge gefüllte Glaswanne, *C* eine in $^1/_{10}$ C. C. getheilte, möglichst enge, mit ausgekochter Natronlauge gefüllte Messröhre. Man kocht bei offenen Röhren das Wasser im Kölbchen *A* weiter ein und bringt gegen Ende der Operation das Rohr *fgh*, welches bei *h* einen Kautschukschlauch übergeschoben erhält, in die Lauge, so dass die Wasserdämpfe durch dieselbe theilweise entweichen. Steigt dann beim Zudrücken des Schlauches *g* die Lauge schnell zurück, so schliesst man denselben mit dem Quetschhahn und lässt die Dämpfe durch *abcd* so lange entweichen, bis die Flüssigkeit im Kolben ca. 10 C. C. beträgt. Man schliesst alsdann auch *C* und füllt *cd* mit Wasser. Hierauf wird die Röhre *C* über *fgh* geschoben und durch das entstandene Vacuum in *A* durch *abc* 15 bis 20 C. C. concentrirte Eisenchlorürlösung und darauf eine geringe Menge concentrirte Salzsäure eingesaugt. Jetzt wird der Kolben *A* gelinde erwärmt, und sobald sich die Kautschukschläuche aufbauchen, der Hahn *g* durch den Finger so lange ersetzt, bis der Druck stärker wird, worauf man das Gas nach *C* übersteigen lässt. Gegen Ende der Operation wird stärker erhitzt, wodurch das entwickelte Salzsäuregas sämmtliches Stickoxyd in die Röhre *C* treibt, selbst aber von der Natronlauge absorbirt wird. Nimmt dann das Volumen in *C* nicht mehr zu, so entfernt man *gh*, bringt *C* in einen mit kaltem Wasser (15—18° C.) gefüllten Cylinder und liest nach 20 Minuten das Volumen des Stickoxydes ab. Man reducirt dasselbe nach der Formel $v' = \frac{v\,(B - f)\,273}{760\,(273 + t)}$, worin *B* den Barometerstand, *f* die der Temperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes, *t* die Temperatur und *v* das abgelesene Volumen bedeuten, auf 0° C. und 760 Mm. Barometerstand und berechnet daraus die Menge der vorhandenen Salpetersäure. Das aus einem Mlgrm. Salpetersäure entwickelte Stickoxyd nimmt bei 0° C. und 760 Mm. Barometerstand den Raum von 0,41 C. C. ein; multiplizirt man daher die Anzahl der reducirten C. C. Stickoxyd mit 2,43, so erhält man die Anzahl der Mlgrm. Salpetersäure. — Ein Gehalt an organischen Stoffen alterirt die *Schulze-Tiemann*'sche Methode nicht, was bei der Indigomethode jedoch der Fall ist. Der nachtheilige Einfluss lässt sich jedoch einigermassen, wenn auch nicht immer vollständig, durch vorherige Oxydation mittelst Chamäleonlösung beseitigen, wobei man ganz so verfahren kann, wie es bei der Bestimmung der organischen Bestandtheile nach *Schulz* angeführt ist.

Bestimmung der salpetrigen Säure. Dieselbe geschieht gewöhnlich auf colorimetrischen Wege, entweder durch die Bildung der blauen Iodstärke, wenn die Säure im freien Zustande mit Iodkalium- oder

Iodzinkstärkelösung zusammenkommt, oder nach *Gries* und *Tiemann* mit Hülfe des Metaphenylendiamins, welches sich mit salpetriger Säure durch Bildung von Triamidoazobenzol oder Phenylenbraun gelb bis gelbroth färbt. Bei der ersteren Methode von *Trommsdorf* bedarf man einer salpetrigsauren Kalilösung, welche in 1 C. C. 0,01 Mlgrm. salpetrige Säure (N_2O_3) enthält, und stellt dieselbe dar durch Zersetzen von 0,406 Grm. reinem salpetrigsaurem Silberoxyd mit reinem Chlornatrium. Zu einem Liter verdünnt, werden 100 C. C. der klaren Lösung abermals zu einem Liter mit Wasser versetzt. Die Iodkaliumstärkelösung wird nach Seite 46 bereitet. Die Iodzinkstärkelösung durch Kochen einer Lösung von 20 Grm. Chlorzink in 100 Theilen Wasser, mit 5 Grm. Stärke, welche als Stärkemilch zugegeben wird, und Versetzen der Flüssigkeit mit 2 Grm. Zinkiodid, worauf das Ganze auf 1 Liter verdünnt wird.

Bei dem Versuche werden 100 C. C. Wasser mit 3 C. C. Stärkelösung in einem engen Glascylinder von ca. 20 cm Höhe gemischt, dann mit 1 C. C. verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt und nun die entstehende Bläuung mit derjenigen verglichen, welche auf gleiche Weise durch eine bestimmte Menge, 1 bis 4 C. C., von der bekannten salpetrigsauren Kalilösung, in gleichgrossen Cylindern und möglichst gleichzeitig angestellt, hervorgebracht wird. Wird das zu untersuchende Wasser tief dunkelblau gefärbt, so muss ein geringeres Quantum desselben, in einem bestimmten Verhältnisse, mit reinem destillirten Wasser verdünnt werden.

Die colorimetrische Bestimmung mit Metaphenylendiamin geschieht auf gleiche Weise und mit derselben salpetrigsauren Kalilösung. Die Metaphenylendiaminlösung wird erhalten durch Auflösen von 5 Grm. der Base in 1 Liter Wasser. Bei dem Versuche werden 100 C. C. Wasser im Cylinder mit 1 C. C. verdünnter Schwefelsäure und 1 C. C. Metaphenylendiaminlösung versetzt. — Auch hier muss bei zu grosser Concentration das Wasser mit reinem destillirten Wasser versetzt werden, so dass erst nach Verlauf von 1 bis 2 Minuten die Reaction eintritt.

Bei diesen Methoden ist zu bemerken, dass Eisenoxydverbindungen ebenfalls die Reactionen hervorbringen und zwar stärker bei der Iodzinkstärkelösung als bei der Metaphenylendiaminlösung, bei welcher 1 bis 2 Mlgrm. Eisen in 100 C. C. Wasser ohne Einfluss sind, wenn überschüssige Schwefelsäure zugesetzt wird. Man darf also bei diesen Bestimmungen erst dann auf salpetrige Säure schliessen, wenn man sich von dem Nichtvorhandensein von Eisenverbindungen überzeugt hat. — Organische Stoffe in nicht zu grossen Mengen beeinträchtigen die Bestimmungen nicht. — Dasselbe gilt auch von der *Kubel-Feldhausen*'schen Methode, bei welcher die salpetrige Säure durch $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung bestimmt wird. Bei derselben werden 100 C. C. Wasser von 15 bis 25° C. mit 5, 10, 15 bis 20 C. C. Chamäleonlösung und 5 C. C. Schwefelsäure (1 : 3) versetzt und der Ueberschuss sofort mit schwefelsaurer Eisenoxydul-Ammoniak-

lösung zurück titrirt. Die gebrauchten C.C. Chamäleonlösung mit 0,19 multiplizirt geben die Mlgrm. salpetriger Säure (N_2O_3) in 100 CC. Wasser an. — Die letzte Bestimmungsmethode ist besonders am Platze, wenn 100 C.C. Wasser mehr als 1 Mlgrm. salpetrige Säure enthalten; geringere Mengen als 0,1—0,2 Mlgrm. derselben können jedoch nicht mehr nach derselben bestimmt werden.

Enthält ein Wasser neben Salpetersäure noch salpetrige Säure, welche ebenfalls auf Eisenchlorür und Indigolösung oxydirend wirkt, so muss man bei der *Schulze-Tiemann*'schen Methode für jeden Theil gefundener salpetriger Säure 1,421 Theile Salpetersäure von der Gesammtmenge Salpetersäure abziehen. Bei der Indigomethode soll nach *Tiemann* für jeden Theil salpetriger Säure 0,473 Theil Salpetersäure in Abzug gebracht werden.

Bestimmung des Ammoniaks. Dieselbe kann nach *Frankland* und *Armstrong* colorimetrisch mit Hülfe des *Nessler*'schen Reagens ausgeführt werden, wobei zu beobachten ist, dass die Menge des Ammoniaks in 100 C.C. Wasser $^1/_2$ bis 1 Mlgrm. nicht übersteigen darf. Bei grösserem Gehalt wird das zu untersuchende Wasser mit reinem destillirten Wasser verdünnt und stets vorher durch Zusatz von wenig kohlensaurem Natron und Aetznatronlösung von den Erdalkalicarbonaten befreit. Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht im Uebrigen ganz so, wie es bei der Bestimmung der salpetrigen Säure beschrieben ist.

Fleck versetzt das Wasser mit wenig schwefelsaurer Magnesialösung und setzt dann das *Nessler*'sche Reagens zu; der dadurch sich rasch abscheidende Niederschlag wird filtrirt, in unterschwefligsaurem Natron gelöst und in der Lösung das Quecksilber durch Titriren mit Schwefelleberlösung bestimmt. Nach der Formel ($NHg_2I + H_2O$) der Quecksilberverbindung kommen auf 2 Atome Quecksilber 1 Mol. Ammoniak.

Nach *Gerresheim* bestimmt man das Ammoniak im Wasser sehr genau auf folgende Weise. 3 bis 5 Liter Wasser werden pro Liter im Maximum mit 0,5 Grm. Quecksilberchlorid versetzt und nach gehörigem Durchrühren mit kohlensaurem Natron gefällt. Den sich bildenden Niederschlag, welcher alles vorhanden gewesene Ammoniak enthält, kann man nach kurzer Zeit filtriren, besser ist es aber, denselben sich 24 Stunden absetzen zu lassen, ehe man zur Filtration schreitet. Sowohl der am Glase haftende Niederschlag, wie der auf dem Filter befindliche, wird in Salzsäure gelöst und mit Natronlauge und Schwefelnatrium versetzt, der Destillation unterworfen. Die Natronlauge dient hierbei zum Neutralisiren der Salzsäure, das Schwefelnatrium zur Zerlegung der abgeschiedenen ammoniakalischen Quecksilberverbindung unter Bildung von Schwefelquecksilber, welches sich in dem Schwefelnatrium vollständig auflöst. Das übergehende Ammoniak wird in Salzsäure aufgefangen und als Ammoniumplatinchlorid bestimmt. Beim Eindampfen gebrauche man die Vorsicht, erst nachdem ein Theil der Flüssigkeit verdampft ist, das

Platinchlorid zuzufügen, damit durch etwa mit übergegangenes Schwefelnatrium kein Schwefelplatin entstehen kann.

Die Bestimmung der Schwefelsäure und des Chlors im Wasser geschieht nach Methoden, die speziell bei diesen angegeben sind, entweder in dem ursprünglichen oder in dem durch Abdampfen vorher concentrirten Wasser.

Zur Bestimmung der Kieselsäure und der Basen wird der durch Verdampfen des Wassers erhaltene Rückstand mit Salzsäure zersetzt und abermals zur Trockne verdampft. Mit erwärmter verdünnter Salzsäure behandelt bleibt nun die Kieselsäure zurück, die abfiltrirt und bestimmt wird. Das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt und Thonerde nebst Eisenoxyd dadurch abgeschieden; durch nochmaliges Lösen und Fällen mit Ammoniak erhält man dieselben frei von kohlensaurem Kalk. Beide werden abfiltrirt, geglüht und gewogen und nach nochmaligem Lösen in sehr wenig Salzsäure das Eisen mit Chamäleon bestimmt. Das Filtrat von Eisenoxyd und Thonerde wird mit oxalsaurem Ammoniak versetzt und der entstehende Niederschlag von oxalsaurem Kalk nach vollständigem Absetzen filtrirt und durch heftiges Glühen in Aetzkalk übergeführt, der als solcher bestimmt wird. In dem letzten Filtrat wird die Magnesia als phosphorsaure Ammoniakmagnesia bestimmt (siehe Magnesia).

Sind erhebliche Mengen von Alkalien im Wasser enthalten, so geschieht ihre Trennung von der Magnesia und ihre Bestimmung nach Methoden, die bei diesen angegeben sind. —

Ganz zweckmässig ist es, und gewährt einen klaren Einblick in die Rolle, welche die in einem Wasser aufgelösten Stoffe bei gewissen Verwendungen spielen können, wenn man die Abdampfung in folgender Weise vornimmt.

Es werden einige Liter Wasser längere Zeit gekocht und das Verdampfte annähernd durch destillirtes Wasser ersetzt. Dabei bildet sich in der Regel ein Niederschlag, der vorwiegend aus kohlensaurer Kalkerde und Bittererde bestehen, gewöhnlich aber ausserdem noch Kieselsäure, Thonerde und etwas Gyps enthalten wird. Diesen Niederschlag sammelt man besonders auf einem Filter, wäscht ihn aus, trocknet und wägt ihn (1). Das Filtrat wird in einer Schale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit nicht zu viel Wasser oder verdünntem Weingeist übergossen und filtrirt. Das auf dem Filter Zurückbleibende wird nach dem Auswaschen mit Weingeist getrocknet und abgewogen (2). Das Filtrat endlich wird in einer Schale eingedampft, gut getrocknet und sein Gewicht bestimmt (3). Die festen Stoffe (1) sind solche, die sich auch in gewöhnlicher Lufttemperatur bei längerem Fliessen des Wassers abscheiden, also Röhrenleitungen etc. incrustiren können. Die Gruppe (2) mit den Körpern der Gruppe (1) zusammen sind diejenigen, welche die Kesselsteinbildung bedingen. Es ist in dieser Gruppe (2) vorzugsweise der Gyps

enthalten, neben ihm aber etwas kohlensaurer Kalk, Kieselsäure, Bittererde u. s. w. Die Gruppe (3) enthält wesentlich alkalische Salze, Chlormagnesium und Chlorcalcium, wenn diese letzteren im Wasser vorkommen.

§ 21. Eine ähnliche Belehrung über die Menge gewisser schädlich wirkender Bestandtheile, wie sie durch die Art der Abscheidung von Gruppen fester Bestandtheile erlangt wird, lässt sich gewinnen durch die sogenannte Härtebestimmung. »Härte« nennt man an einem süssen Wasser die Eigenschaft, dass es Seife zerlegt, also nicht zum Waschen oder nur mit Verlust von Seife gebraucht werden kann. Zum Kochen gewisser Speisen, zu gewissen Färbeoperationen sind solche Wasser aus dem gleichen Grunde nicht zu empfehlen. Es giebt gewisse Salze, welche mit der Fettsäure der Seife unlösliche pflasterähnliche Verbindungen eingehen; dazu gehören die in den Quellwassern sich findenden Kalk- und Bittererdesalze; sie veranlassen seine »Härte«. Die Basen Kalkerde und Bittererde finden sich aber im Wasser an verschiedene Säuren gebunden, und es ist die Natur der Salze, als welche sie sich in dem Wasser befinden, nicht ganz gleichgültig für ihre seifezerlegende Wirkung. Schwefelsaure Kalk- und Bittererde, salzsaure Kalk- und Bittererde (Chlorcalcium und Chlormagnesium) sind an und für sich in Wasser löslich. (Kohlensaure) Kalk- und Bittererde aber werden von reinem Wasser nicht gelöst, wohl aber wenn dasselbe freie Kohlensäure enthält. Selten findet sich jedoch ein Wasser, das nicht freie Kohlensäure enthält, und eben so häufig ist der Anlass dem Quellwasser gegeben, seine Kohlensäure abzugeben; fällt die Bedingung zur Auflöslichkeit der kohlensauren Kalk- und Bittererde weg, so scheiden sich diese Salze aus und bilden die bekannte Erscheinung des Kesselsteins in Kochgeschirren. Man kann also durch Kochen einen Theil der härtegebenden Bestandtheile ausscheiden, und nennt die Härte, die von diesen herrührt: temporäre Härte, diejenige hingegen, die von den schwefelsauren Salzen und Chlorverbindungen kommt: bleibende Härte, und die Summe beider: Gesammthärte.

Man kennt in England schon längere Zeit ein Verfahren, die Härte eines Wassers zu bestimmen, das wegen der Leichtigkeit und Kürze der Ausführung besonders geeignet ist, in die Hände der Techniker zu gelangen, für deren Zwecke es hinlänglich genaue Resultate liefert. Die Methode ist zuerst von *Clark* angegeben, und ist eine Volum- oder Titriranalyse. Dieselbe beruht darauf, dass weingeistige Seifenlösung, mit chemisch reinem Wasser zusammengebracht und geschüttelt, auch schon in ganz geringer Menge einen Schaum erzeugt, der längere Zeit, 10—15 Minuten, stehen bleibt, während in einem Wasser, das die mehrfach erwähnten Salze gelöst enthält, eine weit grössere Seifenmenge erforderlich ist, bis der bleibende Schaum eintritt. Die Menge der Seifenlösung ist abhängig von der Menge dieser Salze, weil erst dann Schaum sich bildet, wenn die Kalk- und Bittererdesalze durch Seife gefällt sind, oder, was

das Nämliche ist, erst dann, sobald etwas Seifenlösung unzersetzt in der Flüssigkeit bleibt.

Man hat daher in der Seifenlösung ein Mittel, um die Härte verschiedener Wasser zu vergleichen, und selbst das absolute Verhältniss der härtegebenden Bestandtheile zu bestimmen, indem man sich 1) Wasser mit bekannten, genau bestimmten Mengen gelöster Kalksalze bereitet, und 2) eine Normalseifenlösung macht, von der man ermittelt, wie viel man bedarf, um eine bekannte Kalksalzmenge zuerst zu zerlegen und im geringsten Ueberschuss dem Wasser zugesetzt den normalen Schaum zu geben. Aus der Menge dieser normal hergestellten Seifenlösung, die bei jedem Versuch gebraucht wird, erfährt man also den Gehalt an Kalksalzen oder an einer den Kalksalzen äquivalenten Menge Bittererdesalzen. Man kann nach dem Beispiele der englischen Chemiker die in einem Wasservolum vorkommenden Einheiten von Kalk, oder der ihn ersetzenden Bittererde, Härtegrade nennen. Es ist nicht unzweckmässig, die Grösse des Grades so zu fixiren, dass je Ein Hunderttausendtheil vom Gewicht des Wassers an Kalkerde (Calciumoxyd) einen Härtegrad ausmacht.

Dies wäre die in Deutschland im allgemeinen angenommene Grösse.

In 100 Gramm ($^1/_{10}$ Liter) Wasser betrüge demnach je ein Milligramm Kalkerde einen Härtegrad.

In England heisst ein Härtegrad diejenige Menge von Salzen, die auf die Seifenlösung so einwirkt, wie ein Gran kohlensaurer Kalk, der in einer Gallone (= 70,000 Gran) gelöst ist; also ist die Härte dort 1) auf kohlensauren Kalk bezogen, und 2) ist ein Grad der 70,000ste Theil vom Wassergewicht an diesem Salze.

In Frankreich entspricht, nach der von *Boutron* und *Boudet* angegebenen Methode, ein Härtegrad (degré hydrotimétrique) 1 Th. Kalkcarbonat in 100,000 Th. Wasser oder 1 Calciumoxyd auf 178,571 Wasser.

Zur Orientirung lassen wir eine vergleichende Tabelle der Wasserhärtegrade folgen.

Französisch.	Deutsch.	Englisch.
1 Grad	0,56 Grad	0,70 Grad
1,5	0,84	1,05
2	1,12	1,40
2,5	1,40	1,75
3	1,68	2,10
3,5	1,96	2,45
4	2,24	2,80
4,5	2,52	3,15
5	2.80	3,50
5,5	3,08	3,85
6	3,36	4,20
7	3,92	4,90

Französisch.	Deutsch.	Englisch.
8 Grad	4,48 Grad	5,6 Grad
9	5,04	6,3
10	5,60	7,0
11	6,16	7,7
12	6,72	8,4
13	7,28	9,1
14	7,84	9,8
15	8,40	10,5
16	8,96	11,2
17	9,52	11,9
18	10,08	12,6
19	10,64	13,3
20	11,20	14,0
21	11,76	14,7
22	12,32	15,4
23	12,88	16,1
24	13,44	16,8
25	14,00	17,5

Ueber die Bereitung der Normalseifenlösung und ihrer Titrestellung sehe man Capitel II. § 13. 14 nach.

Aus nachfolgender Tabelle ersieht man, welchem Härtegrad die bis zur Hervorbringung des bleibenden Schaumes nöthige Menge Seifenlösung entspricht. Dieselbe ist von *Faist* entworfen, indem er die Chlorcalciumlösung, die ihm zur Titrestellung der Seifenlösung diente, zur Herstellung verdünnter Lösungen von bekanntem Kalkerdegehalt benutzte und den Seifenverbrauch, den jede einzeln bedurfte, bestimmte.

100 Cubikcentimeter Flüssigkeit von:				100 Gramm Chlorcalciumlösung von:			
Milligramm Kalkerdegehalt		Cubikcentimeter Normalseifenlösung	Differenz	Milligramm Kalkerdegehalt		Cubikcentimeter Normalseifenlösung	Differenz
0,0	erfordern	1,4	0,0	6,5	erfordern	26,2	1,8
0,5	-	3,4	2,0	7,0	-	28,0	1,8
1,0	-	5,4	2,0	7,5	-	29,8	1,8
1,5	-	7,4	2,0	8,0	-	31,6	1,8
2,0	-	9,4	2,0	8,5	-	33,3	1,7
2,5	-	11,3	1,9	9,0	-	35,0	1,7
3,0	-	13,2	1,9	9,5	-	36,7	1,7
3,5	-	15,1	1,9	10,0	-	38,4	1,7
4,0	-	17,0	1,9	10,5	-	40,1	1,7
4,5	-	18,9	1,9	11,0	-	41,8	1,7
5,0	-	20,8	1,9	11,5	-	43,4	1,6
5,5	-	22,6	1,8	12,0	-	45,0	1.6
6,0	-	24,4	1,8				

Ueber den Gebrauch der Tafel ist noch zu sagen, dass in Fällen,

wo die Maasse der verbrauchten Seifenlösung nicht gerade auf die in der Tabelle enthaltenen Zahlen treffen, die beigegebene Rubrik der Differenzen leicht Aufschluss über den entsprechenden Härtegrad gewährt. Z. B. es seien 44 Cubikcentimeter Lösung gebraucht, so ist der Härtegrad zwischen 11,5 und 12 Grad; die Differenz zwischen den diesen beiden entsprechenden Seifenmengen beträgt 1,6 Cubikcentimeter, die Differenz der Härten beträgt einen halben Grad. Also die Grösse, die zu 11,5 Grad hinzukommt, beträgt $^6/_{16}$ eines halben Grades oder $^3/_{16}$ Grad, das ist nahezu $^2/_{10}$ Grad, die Härte des untersuchten Wassers ist also 11,7 Grad.

Das Verfahren, um eine solche Härtebestimmung auszuführen, ist das folgende:

100 Cubikcentimeter des zu untersuchenden Wassers werden in ein mit eingeriebenem Stöpsel versehenes Glas von etwa 200 Cubikcentimeter Inhalt eingefüllt. Die Normallösung wird in eine Bürette gebracht, die mindestens 45 Cubikcentimeter Inhalt haben soll, und in Zehntelcubikcentimeter oder doch in Fünftheile des Cubikcentimeters eingetheilt ist. Man setzt aus der Bürette einige Tropfen Seifenlösung zu dem fraglichen Wasser, verstopft das Glas, schüttelt die Flüssigkeit und beobachtet, ob sich ein leichter, aber nach einigen Minuten noch nicht verschwindender Schaum bildet. Fällt dieser bald zusammen, so wird neuerdings Seifenlösung zugesetzt, geschüttelt, und beobachtet, bis der gebildete Schaum ruhig und ohne Bewegung in den Bläschen wenigstens 5 Minuten stehen bleibt, und falls er nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde zusammengesunken sein sollte, wieder durch blosses Schütteln ohne erneuten Zusatz von Seifenlösung hervortritt. Es bedarf keiner Erwähnung, dass man im Anfange des Versuchs etwas grössere Portionen Seifenlösung auf einmal zuzusetzen wagen darf, doch nie mehr als 1 Cubikcentimeter, dass man aber gegen das Ende des Versuchs sehr sorgfältig mit neuem Zusetzen verfahren muss.

Ehe man mit dem Zugiessen der Seifenlösung begonnen, und nach den ersten Portionen, die man zugegeben, schüttelt man das Wasser stark und saugt mittelst eines Glasröhrchens, das man in das Glas über die Wasserfläche hält, die Kohlensäure aus, die durch Schütteln ausgetrieben wurde. Dies geschieht deshalb, weil freie Kohlensäure auch etwas Seifenlösung zu zersetzen im Stande ist und so das Resultat stören könnte.

Die obige Tabelle reicht nur bis zu 12 Grad Härte oder einem Seifenverbrauch von 45 Cubikcentimeter auf $^1/_{10}$ Liter Wasser. Es giebt aber Wasser, die etwas grössere Härte haben. Bekommt man ein solches unter die Hände, für welches zur Schaumbildung 45 Cubikcentimeter nicht hinreichen (diese Wasser geben bei den ersten Portionen beigemengter Seifenlösung flockige Ausscheidungen, während die Wasser von gewöhnlichem Kalkgehalt nur trübe »opalisirend« werden), so stellt man einen zweiten Versuch an, wozu nur 50 Cubikcentimeter des fraglichen

harten Wassers und 50 Cubikcentimeter destillirtes Wasser verwendet werden. Begreiflich ist in diesen Fällen das erhaltene Resultat zu verdoppeln.

Wie schon die Tabelle ausweist, bedarf es für höhere Härtegrade nicht entsprechend grössere Mengen Seifenlösung (für 6^0 24,4 C.C., für 12^0 nur 45,0 C.C.). Dies Verhältniss wächst bei noch höherem Kalkerdegehalt, so dass eine geringere Seifenmenge, als der Härte entspricht, die Schaumbildung hervorzubringen vermag. Deshalb ist das obige Verfahren der Verdünnung mit destillirtem Wasser anzuempfehlen.

Es scheint der Umstand, dass nach obiger Tabelle die nöthige Seifenlösung bei höheren Härtegraden etwas geringer ist als bei geringen Härtegraden, auf folgende Ursache zurückführbar zu sein. Es bildet sich aus dem Chlorcalcium und dem Natron der Seife Chlornatrium, und zwar umsomehr, je mehr Chlorcalcium in dem Wasser gelöst war. Diese Anhäufung des Chlornatriums scheint die Ausscheidung des Kalkerdesalzes zu begünstigen und weniger Seifelösung nöthig zu machen.

Zweckmässig ist darum der Vorschlag von *T. B. Wilson*: auf 100 C.C. des Wassers (des unveränderten oder auf die Hälfte verdünnten) 4 C.C. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron zuzugeben, dann entspricht jedem Härtegrad, er liege höher oder tiefer, genau dieselbe Seifenlösungsmenge. Er fand, dass ein Milligramm Ca O in 100 C. C. Wasser = 2,5 C. C. obiger Seifenlösung sei; man hat also die verbrauchten C. C. Seifenlösung nur mit 0,4 zu multipliciren, und erhält die Härtegrade, d. h. den Kalkgehalt, in Hunderttausendteln vom Gewicht des Wassers ausgedrückt.

Endlich ist noch darauf aufmerksam zu machen, dass in Fällen, wo es darum zu thun ist, zu erfahren, wie viel der seifezersetzenden Salze als kohlensaure, und wie viele an andere Säuren gebunden im Wasser enthalten sind, oder mit andern Worten welches die temporäre und welches die bleibende Härte des Wassers ist, die beschriebene Methode ebenfalls Aufschluss gewährt. Man kocht nämlich eine abgemessene Wassermenge längere Zeit, ersetzt genau das verdampfte Wasser durch destillirtes, filtrirt vom Niederschlag ab und bestimmt ganz in der angegebenen Weise die bleibende Härte.

Nach *F. Tiemann* ist es zu bemerken, dass letztbesprochene Methode nicht sichere, und dass die von *Boutron* und *Boudet* etwas zu hohe Resultate liefert; so dass als die beste, sei es auf Richtigkeit der Ergebnisse, sei es auf deren allgemeine Anwendbarkeit diejenige von *Clark* anzusehen ist. *Clark* benutzt nämlich als Normalflüssigkeit eine verdünnte Lösung von Seife und operirt auf einem Normalvolumen Wasser von entweder 100 oder 50 C. C.

Zur Bestimmung des Kalkgehaltes, der selten die einzige, meist aber die Hauptursache der Härte eines Wassers und dessen Neigung zur Kes-

selsteinbildung ist, kann auch folgendes von *Mohr* angegebene Titrirverfahren dienen.

Man versetzt ein Liter Wasser, nachdem ihm vorher etwas Salmiaklösung beigemischt worden, mit Kleesäure und etwas Ammoniak. Es fällt der Kalkerdegehalt als kleesaurer Kalk nieder. Damit sich der Niederschlag besser absetze, lässt man das Ganze einige Zeit in der Wärme stehen und filtrirt dann die Flüssigkeit vom Niederschlag ab, wäscht diesen mit etwas destillirtem Wasser aus, durchstösst das Filter und spült ihn mit Wasser in einen untergestellten Kolben, wäscht das Filter mit etwas Salzsäure nach, vermengt diese Waschwasser mit der Flüssigkeit, die kleesauren Kalk enthält, versetzt diese mit Salzsäure, bis sie eine klare Lösung darstellt, und bestimmt die Kleesäure in derselben durch Titriranalyse mittelst Chamäleonlösung.

Die Chamäleonlösung wird zuerst auf Normalkleesäure (siehe Capitel II.) titrirt. Man habe gefunden, dass 10 C. C. derselben (die $^1/_{100}$ Aeq. Kleesäure = 0,63 Gramm $C_2O_3 + 3$ aq. enthalten) 45 C. C. Chamäleonlösung bedurften, bis sie bei allmähligem Zusatz der letztern und jedesmaligem Schütteln nicht mehr entfärbend wirken. Es entsprechen also 45 C. C. Chamäleonlösung 0,63 Gramm Kleesäure, d. i. 0,28 Gramm Kalkerde oder 0,50 Gramm kohlensaurem Kalk. Wurden zur Vollendung der Reaction in unserem Falle z. B. 30 C. C. Chamäleonlösung gebraucht, so entspricht dies $\frac{0,28 . 30}{45} = 0,186$ Gramm Kalkerde oder $\frac{0,50 . 30}{45} = 0,333$ Gramm kohlensaure Kalkerde.

Es ist nicht zu übersehen, dass sämmtlicher Kalk (der kohlensaure, schwefelsaure und das Chlorcalcium) bei dieser Methode zusammen bestimmt werden.

Eine von *H. Fleck* angegebene Methode erlaubt gleichzeitig die permanente und vorübergehende oder temporäre Härte des Wassers zu bestimmen. Sie soll ihrer Bequemlichkeit wegen noch kurz angeführt werden.

Sie gründet sich darauf, dass, sofern Wasser doppeltkohlensauren Kalk in Lösung enthält, dieser Lacmustinctur röthet und erst beim Kochen durch Verluste an Kohlensäure als unlöslicher kohlensaurer Kalk unter Bläuung der Flüssigkeit sich abscheidet. Fügt man nun tropfenweise Normalsalpetersäure aus einer Bürette zu, so tritt erst dann Röthung des Wassers ein, wenn kohlensaurer Kalk zum entsprechenden Nitrat umgewandelt ist, und man gewinnt aus der hierzu verbrauchten Menge Salpetersäure einen Schluss auf die Quantität des kohlensauren Kalkes, welcher ja die vorübergehende Härte des Wassers bedingt.

Die Normalsalpetersäure ist so zu stellen, dass $^1/_{10}$ C. C. derselben fast genau 1 C. C. Seifenlösung entspricht.

Um sich die Normalseifenlösung herzustellen, schneidet man ungefähr 50 Gramm reine (Aetznatron oder kohlensaures Natron freie) Marseillerseife in dünne Scheiben, erwärmt sie schwach mit 500 C. C. Alkohol von 90—92 Vol. $^0/_0$ bis zur Lösung, filtrirt und prüft sie mittelst abgemessener Gypswassermengen auf ihren Sättigungsgrad. Hätte man auf 100 C. C. Wasser z. B. 15 C. C. Seifenlösung (statt 20) verbraucht, so müssten $\frac{20 \times 500}{15} - 500 = 166,6$ C. C. Alkohol hinzugefügt werden.

Jeder Härtegrad entspricht in 100 C. C. Wasser 12 Milligrammen Gyps oder 5 Milligr. Kalk (Ca O).

In den meisten Fällen ist jedoch der Seite 54 Nr. 14 angegebenen weingeistigen Seifenauflösung zur Härtebestimmung des Wassers der Vorzug zu geben.

Für die einzelnen Härtegrade stellen sich dann folgende Werthe heraus; sie gestatten einen ungefähren Schluss auf die im Betriebe auftretenden Kesselsteinmengen zu ziehen.

Härtegrad	In 1000 Liter Wasser		Härtegrad	In 1000 Liter Wasser	
	Kalk	Gyps		Kalk	Gyps
20	1,01 Kgr.	2,45 Klgr.	10	0,50 Klgr.	1,23 Kgr.
19	0,96 -	2,33 -	9	0,45 -	1,10 -
18	0,91 -	2,21 -	8	0,40 -	0,98 -
17	0,86 -	2,08 -	7	0,35 -	0,86 -
16	0,81 -	1,96 -	6	0,30 -	0,74 -
15	0,76 -	1,84 -	5	0,25 -	0,61 -
14	0,71 -	1,72 -	4	0,20 -	0,49 -
13	0,66 -	1,59 -	3	0,15 -	0,37 -
12	0,61 -	1,47 -	2	0,10 -	0,25 -
11	0,56 -	1,35 -	1	0,05 -	0,12 -

Um absorbirte Gase, wie Kohlensäure, Luft u. s. w., in Wasser nachzuweisen und zu bestimmen, füllt man einen Kolben vollkommen mit dem zu untersuchenden Wasser an, verschliesst mittelst eines durchbohrten Korkes, in dessen Oeffnung eine umgebogene Röhre angepasst wird, erhitzt nach und nach und leitet die entweichenden Gase in eine mit Quecksilber gefüllte und calibrirte Röhre. Statt jener könnte auch, insofern namentlich eine quantitative Bestimmung wünschbar wäre, der *Winkler*'sche Apparat benutzt werden. (Fig. 42.)

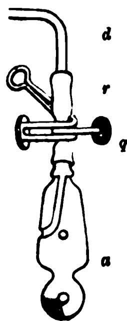
In Anbetracht, dass er für den technischen Chemiker, seiner Bequemlichkeit und allgemeinen Anwendbarkeit wegen, zur Untersuchung von Verbrennungsproducten aller Art, wie beispielsweise Leucht-, Gene-

rator-, Kammergase u. s. w., sehr geeignet ist, lassen wir seine Beschreibung und Handhabung folgen.

Dieser Apparat besteht in der Hauptsache aus einer zweischenkligen Röhre, welche, der geringeren Zerbrechlichkeit und bequemeren Reinigung halber, am tiefsten Punkte der Krümmung zerschnitten worden ist. Beim Gebrauche werden beide Hälften durch das Ueberschieben eines Stückes Kautschukrohr dicht verbunden.

Der eine Schenkel dieser Röhre *A* ist mit zwei Hähnen versehen. Der Schlüssel des mit *a* bezeichneten Hahns läuft in einen kurzen Röhrenansatz aus und besitzt doppelte Durchbohrung, deren eine die Communication zwischen den beiden Röhrenschenkeln *A* und *B* zu vermitteln vermag, während die andere in der Längsrichtung des Schlüssels geht und den Schenkel *B* — oder, wenn nöthig, auch *A* — mit der äusseren Luft in Verbindung setzt. Ueber den Röhrenansatz des Schlüssels ist ein Stück Kautschukrohr, *r*, gesteckt, welches am anderen Ende ein Abflussrohr *d* trägt und durch einen Quetschhahn, *q*, abgeschlossen wird.

Der andere, am oberen Ende der Röhre *A* angebrachte Hahn *b* ist ein gewöhnlicher Hahn mit einfacher Durchbohrung. Der Inhalt des zwischen beiden Hähnen liegenden Röhrentheils ist genau gemessen. Die Theilung ist eine durchgängige, beginnt bei *a* und erstreckt sich auf die in der Nähe der Hähne befindlichen Röhrenverjüngungen. Der Betrag des Gesammtinhalts, welcher sich auf ca. 100 C. C., beispielsweise 108,7 C. C., beläuft, ist ein für allemal in die Röhre eingeätzt.



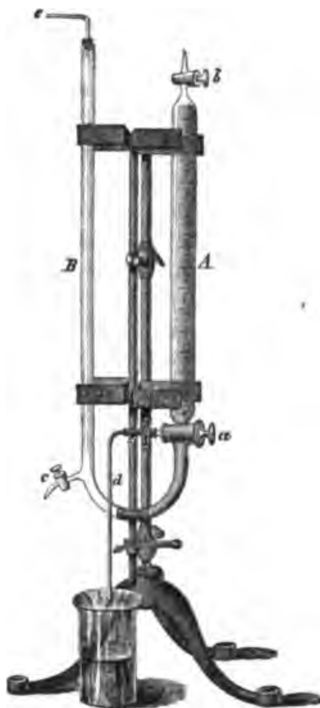


Fig. 42.

Während der Schenkel *A* zur Aufnahme eines gewissen Volumens des zu untersuchenden Gasgemenges dient, ist der Röhrenschenkel *B* für die als Absorptionsmittel dienende Flüssigkeit bestimmt. Derselbe trägt im unteren Theile einen Abflusshahn *c* und ist an der oberen Mündung mit einer rechtwinklig gebogenen, leicht abnehmbaren Glasröhre *e* versehen, welche beim Neigen

des Apparates den Ausfluss der Flüssigkeit verhindert. Die so armirte Schenkelröhre wird von einem eisernen Statif mit vier Klemmen getragen, welches so construirt ist, dass man derselben wechselsweise verticale und horizontale Stellung zu geben vermag.

Will man mit Hülfe dieses Apparates irgend ein Gasgemenge der Untersuchung unterwerfen, so stellt man die Schenkelröhre zunächst vertical und saugt, nachdem die Hähne *a* und *b* geöffnet worden sind, mittelst eines Aspirators so viel und so lange von dem zu analysirenden Gase durch die Röhre, bis man sicher ist, dass sie sich völlig damit gefüllt hat, worauf beide Hähne geschlossen werden.

Für die Bestimmung eines jeden Bestandtheils macht sich die Anwendung eines besonderen Gasquantums nöthig; deshalb ist es, als zeitsparend, sehr empfehlenswerth, eben so viele Apparate aufzustellen, als man Bestandtheile zu bestimmen hat. Diese Apparate werden dann durch Kautschukschläuche zusammengekoppelt, gleichzeitig voll Gas gesaugt und dann geschlossen. Man hat nun eine der Zahl der Apparate entsprechende Anzahl genau bestimmender Volumina des zu analysirenden Gases dicht abgeschlossen zur Verfügung und bestimmt in jedem einen Gasbestandtheil absorptiometrisch. Angenommen, es gälte die Zusammensetzung eines Röstgases quantitativ festzustellen, in welchem schweflige Säure, Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf enthalten sind. Mit Ausnahme des Stickstoffgehaltes, welcher sich aus der Differenz ergiebt, können sämmtliche Bestandtheile direct bestimmt werden, entweder nach einander in demselben Apparate, oder zweckmässiger gleichzeitig, unter Anwendung von vier Apparaten. Alle Messungen finden bei der Temperatur der umgebenden Luft statt und werden folgendermassen ausgeführt:

Den Schenkel *B* füllt man zunächst mit der als Absorptionsmittel dienenden Flüssigkeit und öffnet sodann den am Röhrenansatze des Hahnes *a* befindlichen Quetschhahn, bis die eingesackte Luft entwichen ist und das Röhrchen *d* sich mit Flüssigkeit zu füllen beginnt. Hierauf schliesst man den Quetschhahn wieder und nimmt das Röhrchen *d*, welches übrigens bei einiger Uebung entbehrlich ist, ab. Sodann vervollständigt man die Füllung von *B* durch Nachgiessen von Absorptionsflüssigkeit und setzt das Schenkelrohr *e* auf. Gas und Flüssigkeit sind jetzt nur noch durch den Hahnschlüssel *a* getrennt und eine Drehung desselben um 90° führt die Communication beider herbei. Sobald man diese bewirkt, strömt die absorbirende Flüssigkeit in die Messröhre *A* ein. Wenn kein Steigen derselben mehr bemerklich ist, giebt man dem Hahn *a* die frühere abschliessende Stellung und bringt die Schenkelröhre in horizontale Lage, so, dass die eingetretene Flüssigkeit längs der Röhrenwandung hinfliesst. Hierauf stellt man den Apparat wieder vertical und bewerkstelligt die Communication beider Röhrenschenkel aufs Neue: sofort dringt ein weiteres Quantum Flüssigkeit in die Messröhre ein. Dieses,

die Operation ausserordentlich beschleunigende Wenden des Apparates setzt man unter jedesmaligem Abschliessen des Hahnes *a* so lange fort, bis kein weiteres Eindringen von Flüssigkeit mehr bemerkt werden kann.

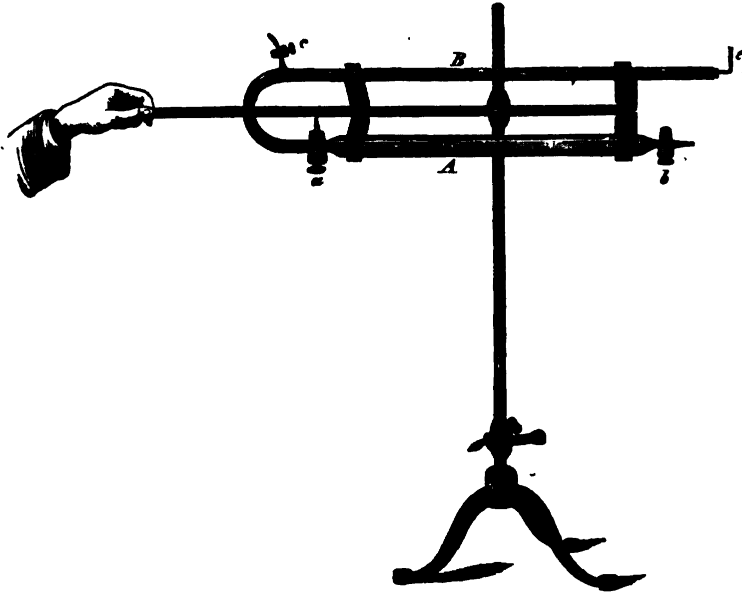


Fig. 43.

wozu eine Zeitdauer von 1 bis 2 Minuten erforderlich ist. Es gilt nun noch, die Flüssigkeit in beiden communicirenden Röhren gleich hoch zu stellen, was man durch den Hahn *c* bewerkstelligt. Das nach *A* eingetretene Flüssigkeitsvolumen in Cubikcentimetern ergiebt, wenn man es mit 100 multiplicirt und durch den Gesammtinhalt der Messröhre *A* dividirt, den Gehalt des Gases an dem zu ermittelnden Gasbestandtheile, in Volumprocenten ausgedrückt. Um nun obengedachtes in vier Absorptionsröhren enthaltene Gasgemenge von schwefliger Säure, Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf mit einem Male zu analysiren, beschickt man die Röhre *B* jedes Apparates mit je einer anderen Absorptionsflüssigkeit. Man wendet z. B. an bei Apparat

1) Iodlösung	und absorbirt schweflige Säure,
2) Aetzkalilösung	- - schweflige Säure + Kohlensäure;
3) Pyrogallussäure in Aetzkali	- - schweflige Säure + Kohlensäure + Sauerstoff;

4) Schwefelsäure und absorbirt Wasser.
Aus der Differenz ergiebt sich Stickstoff.

Indem man von Apparat zu Apparat geht, bewerkstelligt man die ganze Analyse in höchstens einer halben Stunde und erhält durch einige einfache Subtractionen ein für die Praxis hinlänglich genaues Bild von der Zusammensetzung des fraglichen Gases.

In ähnlicher Weise kann man bestimmen:

Kohlenoxyd mit Kupferchlorür,
Chlor - dsgl.,
Ammoniak - verdünnter Schwefelsäure,
Stickoxyd - schwefelsaurem Eisenoxydul,
Salpetrige Säure - concentrirte Schwefelsäure,
Chlorwasserstoff - Aetzkalilösung,
u. s. w., u. s. w.

Durch Anbringung von Correctionen für Temperatur und Luftdruck, Tension des Wasserdampfes u. s. f. lassen sich die Resultate bedeutend verschärfen, doch sind derartige Berichtigungen für die Zwecke, welchen der Apparat zunächst dienen soll, in den meisten Fällen nicht nöthig.

Zur Unterscheidung der freien Kohlensäure von der an Basen gebundenen wird dem Wasser (50 C.C.) 0,5 C.C. einer alkoholischen Rosolsäurelösung zugesetzt (1 : 500), welche mit Baryt bis zur beginnenden Röthung versetzt ist. Enthält das Wasser freie Kohlensäure, so bleibt es farblos, andernfalls wird es roth, wenn es doppeltkohlensaure Salze enthält.

Man hat in Betreff der Prüfung des Wassers auf seine Anwendbarkeit als Trinkwasser auf folgende hauptsächlichste Punkte Betracht zu nehmen.

Ein gesundes und gutes Trinkwasser muss klar, farblos, geruchlos, von erfrischendem Geschmack sein; nur geringe Spuren organischer Stoffe enthalten, nicht über 0,5 feste Bestandtheile im Liter in Auflösung haben. Die Menge an Kalkerde und Magnesia soll nicht über 20 Th. Kalkerde in 100,000 Th. Wasser betragen, die Alkalien können im Maximum den $^1/_5$ Theil des Verdampfungsrückstandes, der Ammongehalt nicht über 5 Th. in 100,000 Th. Wasser ausmachen.

Erkannt und bestimmt wird das Wasser, das chemisch oder als Krystallwasser, oder als hygroskopische Feuchtigkeit in andern Körpern enthalten ist, gewöhnlich durch Austreibung in der Wärme und Wiederverdichtung oder Niederschlagung auf Substanzen, die es begierig anziehen, z. B. Chlorcalcium, nach Methoden, die in den einzelnen Fällen angegeben werden. Ob Wasser in andern damit mischbaren Flüssigkeiten enthalten sei, lässt sich zuweilen durch Schütteln mit farblosem gepulvertem und genau entwässertem Kupfervitriol, der blaue Farbe an-

nimmt, oder durch eine Lösung entwässerten Kobaltchlorürs in absolutem Alkohol, welche durch ganz geringe Mengen von Wasser roth und violett wird, ermitteln.

V. Capitel.

Nachweisung und Bestimmung der technisch angewandten nichtmetallischen einfachen Stoffe, und deren Prüfung auf Verunreinigungen und Verfälschungen.

---

§ 22. **Schwefel,** kommt im Handel vor 1) als Stangenschwefel, 2) als Schwefelblumen, und 3) meist nur für pharmaceutische Zwecke als Schwefelmilch. Die beiden letztern pulverförmigen Substanzen unterscheiden sich zunächst dadurch, dass die Schwefelblumen ein reines gelbes krystallinisches, die Schwefelmilch ein erdig unrein aussehendes Pulver darstellen.

Zum Nachweis der im Schwefel vorkommenden Verunreinigungen dienen folgende Proben.

1) Er muss auf Platinblech gelegt und erhitzt sich vollständig verflüchtigen. Nichtflüchtige schwermetallische oder erdige Beimengungen bleiben zurück. — Schwefelmilch enthält häufig Kalksalze; Rohschwefel verflüchtigt sich selten ohne Rückstand, der (nach Capitel III.) weiter geprüft werden kann.

2) Im Glasröhrchen erhitzt darf kein kohliger Rückstand bleiben, was auf Beimengung organischer Substanzen schliessen liesse.

3) Die Schwefelblumen sollen nicht Lacmuspapier röthen, und das Waschwasser sich nicht mit Chlorbariumlösung trüben — Schwefelsäure.

4) Durch Digestion mit wässrigem Ammoniak (Stangenschwefel im gepulverten Zustande) soll er nichts abgeben. Bleibt nach dem Verdunsten oder entsteht nach Versetzen der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Salzsäure eine gelbe Ausscheidung, so deutet dies auf Arsengehalt und ist weiter (siehe Capitel III.) zu prüfen.

Erkennen lässt sich der Schwefel im freien Zustande und in einigen seiner Verbindungen durch seine Flüchtigkeit, durch den sehr charakteristischen Geruch nach schwefliger Säure, den er beim Verbrennen zeigt; in allen seinen Verbindungen durch den Geruch nach Schwefelwasserstoff, der sich zu erkennen giebt, wenn eine schwefelhaltige Substanz mit kohlensaurem Natron gemengt durch Erhitzen zusammengeschmolzen und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen wird; in

organischen Verbindungen wird er erkannt durch Schmelzen derselben mit Kalihydrat auf einem blanken Silberblech, das nach dem Wegwaschen der geschmolzenen Masse mit Wasser einen schwarzen Fleck zeigt; oder durch die Bildung von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen beim Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali.

Die Bestimmung des Schwefels erfolgt in den meisten Fällen durch Bildung von Schwefelsäure, indem man entweder mit Salpetersäure, oder mit Salpetersalzsäure, oder mit Chlorwasserstoffsäure unter allmählichem Zusatz von chlorsaurem Kali die Oxydation desselben bewirkt und die Schwefelsäure nach Methoden bestimmt, die im nachfolgenden Capitel angegeben sind. In einigen Fällen wird er auch als Schwefelwasserstoff bestimmt, worüber an den betreffenden Stellen das Nöthige gesagt ist.

§ 23. **Iod.** Die zuweilen vorkommenden Verunreinigungen des Iods bleiben meist zurück, wenn man dasselbe in Weingeist löst und längere Zeit auswäscht; so: Sand, Graphit, Spiessglanz, Steinkohlenpulver, oder besser, wenn man es in einer Retorte mit Vorlage erhitzt. Beide Verfahren lassen sich auch zur Mengebestimmung solcher Verunreinigungen benutzen. Chlormagnesium lässt sich durch Uebergiessen von Iod mit Weingeist und Verdunsten der Lösung nachweisen, da das Salz zurückbleibt und weiter (siehe Capitel III.) auf seine beiden Bestandtheile geprüft werden kann.

Sehr häufig kommt feuchtes Iod vor; man kann die Menge der Feuchtigkeit zu technischem Behufe leicht auf folgende Art bestimmen. Man bringt ein kleines Abdampfschälchen von Porzellan, in welchem das Pistill einer Achatreibschale liegt, auf die eine Waagschale einer wenigstens noch halbe Centigramme gut angebenden Waage, bestimmt nur nahezu das Gewicht und setzt sodann ungefähr 16 Gramm metallisches Quecksilber zu. Nun muss das Gewicht des Ganzen genau bestimmt werden. Ist dieses geschehen, so werden ungefähr 2 Gramm des zu untersuchenden Iods zugelegt und nun wieder genau abgewogen, so dass man das Gewicht des Iods richtig erfährt. (Diese Art des Abwägens geht schneller, als wenn man durch Wegnehmen und Zufügen von Iod genau 2 Gramm nehmen wollte.) Jetzt wird die Schale von der Waage genommen und Iod und Quecksilber mittelst des Pistills zusammengerieben, bis das Iod weder durch das Auge, noch durch den Geruch mehr erkannt werden kann. Nachdem dies geschehen, wird die Schale auf das Wasserbad oder in den Trockenkasten gestellt und so lange der Wärme kochenden Wassers ausgesetzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Was das Ganze jetzt weniger wiegt, als vor dem Zusammenreiben und Trocknen, ist das Gewicht des mit Iod vermischt gewesenen Wassers.

Es kann zur Bestimmung des Wassers auch folgendes Verfahren eingeschlagen werden, das zwar nicht absolut genau ist, aber in manchen Fällen doch befriedigende Resultate liefert. Man bringt 1 Grm. des zu

untersuchenden Iods in ein enges, in Zehntelcubikcentimeter getheiltes Glasrohr und giesst 20 Cubikcentimeter Schwefelkohlenstoff darüber; man verschliesst nun das Rohr mit dem Finger, schüttelt gut um und lässt es 2—3 Stunden gut verschlossen stehen. Auf dem Schwefelkohlenstoff schwimmt hernach das vorhandene Wasser als gelblich gefärbte Schicht; die Quantität kann leicht an der getheilten Röhre abgelesen werden. Nimmt die Schicht z. B. den Raum zwischen zwei Theilstrichen ein, so macht ihr Volumen 0,1 Cubikcentimeter aus, ihr Gewicht also 0,1 Gramm. 1 Gramm des zu prüfenden Iods enthält somit 0,1 Gramm, oder 10 % Wasser.

Häufig ist das käufliche Iod chlorhaltig. Man weist das Chlor am besten dadurch nach, dass man einige Gramme Iod in Aetznatronlösung, die in einer Silberschale erhitzt wird, einträgt, zur Trockne abdampft und zuletzt glüht. Die wässrige Lösung des Glührückstandes wird mit Salpetersäure bis zum schwachen Ueberschuss versetzt, dann so lange Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zugefügt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser wird auf einem Filter gesammelt, etwas ausgewaschen und nun mit Aetzammoniak digerirt und filtrirt. Entsteht im Filtrat durch Salpetersäure ein weisser am Licht sich bläuender Niederschlag, so beweist dies — vorausgesetzt, dass alle angewandten Reagentien chlorfrei waren — dass das Iod Chlor enthielt.

Erkannt wird das Iod im freien Zustande durch seine Reaction, die es auch in ganz geringer Menge in Stärkemehlkleister oder Schwefelkohlenstoff hervorbringt; in den Iodmetallen nach vorangegangener Zerlegung derselben mittelst Schwefelsäure unter Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure durch die gleiche Reaction. Iodsaure Salze werden durch Glühen unter Sauerstoffabgabe in Iodmetalle umgewandelt, und dann der gleichen Reaction unterworfen (siehe Capitel III.).

In ganz geringer Quantität lässt sich das Jod auf folgende Art nachweisen. Man versetzt die Lösung eines Iodmetalls mit etwas Schwefelsäure oder Salzsäure, fügt wenig Stärkelösung hinzu und versetzt das Gemenge mit übermangansaurem Kali (Concentration der Chamäleonlösung 1 : 1200—1400). Es lässt sich auf diese Weise in der Flüssigkeit (nach *Jilden*) $^1/_{100000}$ Iod nachweisen.

Die Bestimmung des Iod in den löslichen Iodmetallen (aus andern Verbindungen muss das Iod in diese übergeführt werden) geschieht, wenn nicht Brom gleichzeitig zugegen ist, durch Versetzen der Lösungen mit Aetzammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd. Das Chlorsilber (wenn Chlormetalle beigemengt waren) bleibt gelöst; das Iodsilber wird auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen, gut getrocknet, vom Papier getrennt in einen kleinen ganz genau gewogenen Porzellantiegel gebracht, das Filter für sich auf einem Platindeckel verbrannt, die Asche ebenfalls in den Porzellantiegel geleert, dieser mit dem Deckel gedeckt und bis zum Schmelzen des Iodsilbers erhitzt, unter den gebräuch-

lichen Vorsichtsmassregeln erkalten gelassen und gewogen. Aus dem Gewicht des Iodsilbers wird das des Iod berechnet. Ist Iod neben Brom zu bestimmen, so ist diese Methode zu ungenau, und man bedient sich als Fällungsmittels des salpetersauren Palladiumoxyduls. Der gesammelte und ausgewaschene Niederschlag wird nur bei etwa 90° C. getrocknet und gewogen. Auf je 100 Silberiodid sind 54 Iod; auf je 100 Palladiumiodür 70,38 Iod zu berechnen.

Um geringe Mengen von Iod (in Kelp, Mineralwässern etc.) zu bestimmen, kann auf folgende Weise operirt werden. Man macht die Lösung alkalisch durch Zusatz von kaustischem Natron (es muss jedenfalls so viel zugegeben werden, dass sich kein Iod ausscheidet) und concentrirt dieselbe auf dem Wasserbad ziemlich stark; dann setzt man Chamäleonlösung zu, bis die Flüssigkeit schwach röthlich gefärbt erscheint. Es wird filtrirt und das Filtrat mit einer geringen Menge eines schwefelsauren Salzes versetzt, wenn ein solches nicht schon in der Lösung enthalten war, und nun mit Chlorbarium im Ueberschuss gefällt. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag und kocht ihn mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron.

Es wird wieder filtrirt; alles Iod findet sich im Filtrat als iodsaures Natron. Das iodsaure Natron kann dann volumetrisch bestimmt werden; oder man kann abdampfen, durch Glühen das iodsaure Salz in Iodmetall verwandeln und diess maass- oder gewichtsanalytisch bestimmen, wie unten angegeben wird.



Fig. 44.

Durch Titriranalyse lässt sich das Iod in verschiedener Weise bestimmen.

a) Freies Iod. Man wägt 0,3 bis 0,4 Grm. ab, bringt es mit 1 Grm. neutralem Iodkalium und etwa 100 C. C. Wasser in ein Becherglas sammt dem Uhrglase, worauf man abgewogen hat, rührt mit einem Glasstabe, bis Alles gelöst ist und setzt nun eine kleine Menge Stärkelösung zu. Die zehntelnormale Lösung von unterschwefligsaurem Natron bringt man in eine Standbürette und tröpfelt von derselben unter stetem Umrühren so lange ein, bis die blaue Färbung verschwunden ist. Jeder C. C. der Lösung von unterschwefligsaurem Natron entspricht 0,0127 Iod, woraus also leicht berechnet werden kann, wie viel Iod in Frage ist. Auch kann man einigen Ueberschuss der zehntelnormalen

Lösung von unterschwefligsaurem Natron zusetzen und mit zehntel- oder hundertelnormaler Iodlösung zurücktitriren.

b) Iodverbindungen. Iodmetalle. Man wägt von der zu untersuchenden Substanz etwa 0,5 Gramm, bringt sie in einen Kochkolben (Fig. 44) mit etwa 3 Gramm Eisenammoniakalaun und etwas Schwefelsäure und 50 C. C. Wasser. Auf den Kolben wird ein durchbohrter mit Paraffin getränkter Kork, durch welchen eine 0,5 Centimeter weite gebogene Glasröhre gesteckt ist, aufgesetzt, und diese mittelst eines locker schliessenden Korkes in einen gewöhnlichen Probircylinder von etwa 9 Zoll Länge, welcher in einem weiten Cylinder mit Glasfuss steht, eingesenkt. Der Probircylinder enthält etwa 50 C. C. Iodkaliumlösung. Das Entwicklungsrohr reicht bis beinahe an die Oberfläche der Lösung. Das Ganze steht fest, ohne dass ein Halter oder Statif nöthig wäre. Der äussere Cylinder enthält kaltes Wasser zum Abkühlen. Die Kochflasche wird erwärmt, es wird IH durch H_2SO_4 ausgetrieben und durch Berührung mit Fe_2O_3 in H_2O und freies Iod verwandelt, welch letzteres in die Vorlage ausgetrieben und von IK gelöst wird. Das Iod legt sich anfangs in der Entwicklungsröhre an, wird aber bald durch Wasserdämpfe, sobald die Flüssigkeit in's Kochen kommt, ausgetrieben und fliesst in die Vorlage. Zeigt sich, dass die Kochflasche farblos geworden, also nicht mehr Ioddämpfe enthält, so entleert man die cylindrische Vorlage in ein Becherglas, spült sie rein aus und legt nochmals wenig Iodkaliumlösung vor, der man einige Tropfen Stärkelösung zugesetzt hat; man kocht nun auf's Neue und erkennt schnell, ob noch Iod übergeht, an dem Blauwerden des Inhalts der Vorlage. Geschieht dies noch, so fährt man fort zu kochen, bis die Reaction aufhört, vereinigt die condensirten Flüssigkeiten in dem Becherglase und titrirt, wie oben für freies Iod angegeben worden, mit zehntelnormaler Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Bei geringen Iodmengen dient eine hundertelnormale Lösung besser.

Eine andere Methode, Iod für sich oder mit Brom und Chlor zu bestimmen, ist folgende. Man stellt sich eine Lösung her, welche das Iod (resp. Brom und Chlor) an Kalium gebunden enthält (einen zu grossen Ueberschuss von Alkali stumpft man durch Schwefelsäure beinahe ab). Die Lösung wird in einem Becherglase zum Kochen erhitzt, und mit einer Lösung von 2,5 Gramm Kaliumpermanganat in 497,5 Gramm destillirtem Wasser nach und nach versetzt, wobei man nach jedesmaligem Zusatz wieder zum Sieden erhitzt.

Bleibt die Flüssigkeit über dem sich bildenden Niederschlage auch nach mehrmaligem Aufkochen röthlich gefärbt, so ist alles Iodkalium zersetzt. Durch titrirte Natriumhyposulfitlösung (unterschwefligsaures Natron) wird der geringe Ueberschuss an Chamäleon bestimmt; die verbrauchte Quantität derselben giebt die vorhandene Menge Iod an. (1 Grm. derselben entspricht je 2 Milligramm Iod.)

Nach *Volhard* lässt sich das Iod in den Iodmetallen sehr genau auf folgende Weise titrimetrisch bestimmen. Das Iodmetall wird in der zwei- bis dreihundertfachen Menge Wasser gelöst und mit einem geringen Ueberschuss von Zehntel-Silberlösung in einer Stöpselflasche nach und nach ausgefällt, was daran erkannt wird, dass beim Schütteln das Iodsilber sich vollständig in der fast wasserklaren Flüssigkeit ausscheidet. Man setzt nun noch $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ C. C. Silberlösung zu und schüttelt mehrere Minuten lang, wodurch etwa vom Iodsilber mitgerissenes Iodmetall vollständig in Iodsilber verwandelt wird. Jetzt werden 5 C. C. Eisenlösung nebst etwas Schwefelsäure zugesetzt und aus der Bürette so lange Zehntel-Rhodanlösung zugefügt, bis die Flüssigkeit nach tüchtigem Schütteln deutlich gefärbt ist. Man kann auch einen Ueberschuss von Rhodanlösung zusetzen, stark schütteln und dann mit Silberlösung auf farblos zurücktitriren. Siehe Capitel II. S. 53.

§ 24. **Brom.** Dasselbe soll sich, wenn es in einer kleinen Retorte bis 63° C. erwärmt wird, vollständig verflüchtigen. Wird auf den bei der genannten Temperatur nicht verflüchtigten Theil eine concentrirte Lösung von Aetzkali gegossen und sehr allmählich erwärmt, und entwickelt sich hierbei neben Wasserdämpfen Kohlenoxydgas, so deuten diese beiden Reactionen auf die im Brom öfter schon beobachtete Beimengung von Bromoform. Dieser Körper verflüchtigt sich weniger leicht als Brom und wird durch Kali nach folgendem Schema zerlegt ($C_2HBr_3 + 3KaO = 3KaBr + HO + 2CO$), n. F.: ($CHBr_3 + 3KOH = 3KBr + 2H_2O + CO$).

Zur Prüfung auf Kohlenoxyd reicht es hin, den Retortenhals mit einer *S* förmig gebogenenen Glasröhre zu verbinden, das entwickelte Gas unter Wasser in einem Cylinder aufzufangen, aus dem Cylinder austreten zu lassen und anzuzünden. Verbrennen mit blauer Flamme zeigt die Gegenwart von Kohlenoxyd an.

Erkennen lässt sich das Brom nächst seinen physikalischen Eigenschaften durch seine entfärbende Wirkung auf Indigolösung, und die Erzeugung einer hochgelben Farbe mit Stärkekleister. Aus den Brommetallen wird es mit Chlorwasser ausgeschieden und durch Schütteln mit wenig Aether an der gelben Färbung, die der Aether annimmt, erkannt.

Die Bestimmung des Broms. *a*) Des freien. Dasselbe wird in wässriger Lösung mit einer Lösung überschüssigen Iodkaliums (1 IK in $10H_2O$) in einem Kochkolben zusammengebracht und durch Bewegen des Kolbens gelöst. Für je 1 Aeq. Brom wird 1 Aeq. Iod frei und dies kann durch Zusatz von Stärkelösung mit zehntelnormaler Lösung von unterschwefligsaurem Natron bestimmt werden, wie im vorhergehenden § angegeben ist.

b) In reinen Brommetallen. Die Bestimmung erfolgt ganz wie die des Chlors (man sehe im folgenden Capitel: Chlorwasserstoff).

Nach *Volhard* wird die verdünnte Lösung des Brommetalls mit

5 C.C. Eisenlösung und etwas Salpetersäure versetzt und mit einigen Tropfen Zehntel-Rhodanlösung versetzt. Dann wird mit Zehntel-Silberlösung auf farblos titrirt und hierauf wieder durch Rhodanlösung die lichtbräunliche Färbung hervorgebracht. Man kann auch den ersten Zusatz von Rhodanlösung fortlassen, indem der Punkt der vollständigen Ausfällung des Broms an der eintretenden Klärung der Flüssigkeit leicht zu erkennen ist. Siehe Capitel II. S. 53.

Um Brom auf einen Chlor- und Iodgehalt zu prüfen, schüttelt man etwa 5 C.C. des Broms mit dem dreifachen Volumen Wasser, nimmt etwa 5 C.C. der gesonderten wässrigen Flüssigkeit in ein Reagensglas, schüttelt mit seinem Volumen Aether und trennt nun mittels Scheidetrichter den farblosen wässrigen Theil von der gelben Aetherschicht, schüttelt ihn nochmals mit Aether und trennt wieder. Es wird diese wässrige Flüssigkeit so lange gekocht, bis ihre Siedetemperatur bei 100° angelangt ist, oder bis kein Geruch nach Aether mehr wahrgenommen wird. Besitzt die Flüssigkeit jetzt saure Reaction, so ist die Gegenwart von Salzsäure, also von Chlor im Brom sehr wahrscheinlich. Zur weitern Prüfung versetzt man die auf obige Weise gekochte Flüssigkeit mit einigen Tropfen salpetersaurer Silberlösung, fügt noch 7—9 C.C. Ammonsesquicarbonatlösung hinzu, nachdem man gut umgeschüttelt hat, kocht einige Minuten und decantirt, falls der Niederschlag nicht ganz verschwunden ist, die klare ammoniakalische Lösung. Diese wird in einem kleinen Porzellanschälchen auf ein kleines Volumen verdampft, der Rückstand in 10 C.C. Wasser aufgenommen und mit Salpetersäure übersättigt. War Chlorsilber vom kohlensauren Ammon gelöst, so scheidet sich dasselbe ab. (Tritt nur eine opalisirende Trübung ein, so kann sie von Bromsilber herrühren).

Es beruht dieses Verfahren auf der Löslichkeit des Chlorbroms im Wasser und dem Verhalten des Aethers gegen diese Lösung, und giebt nur sichere Resultate, wenn grössere Mengen als Spuren Chlor im Brom vorkommen.

Zur Nachweisung des Iod werden 4—5 C.C. des mit Brom geschüttelten Wassers in einem Reagensglas mit etwa 4 C.C. Aether geschüttelt, so dass nach dem Absitzen die wässrige Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Man erhitzt vorsichtig, bis aller Aether verdampft ist. Es färbt sich die vorher farblose wässrige Lösung gelb bis bräunlich, wenn Iod gegenwärtig ist. Man hängt mit Hülfe eines Korks einen feuchten Streifen Stärkekleisterpapier in den Cylinder und erhitzt die Flüssigkeit, wodurch der Streifen bei Gegenwart von Iod bald violett oder blau gefärbt wird. War kein Iod vorhanden, so ist die wässrige Flüssigkeit nach dem Verdampfen des Aethers farblos.

c) In Brommetallen, die nicht frei von Iod oder Chlormetallen sind.

Zur Ausführung einer solchen Bestimmung wird das Iod durch salpetersaures Palladiumoxydul zuerst, und das überschüssige Palladium

durch Schwefelwasserstoff entfernt. Den in der Flüssigkeit bleibenden Schwefelwasserstoff zerstört man durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, filtrirt von dem Schwefel ab und wäscht diesen aus. In der Flüssigkeit sind nun nur noch Brom- und Chlormetalle neben dem indifferenten Eisensalz enthalten. Man fällt mit salpetersaurem Silberoxyd. Weiss man, dass nur wenig Brom vorhanden ist, so fällt man unvollkommen; das Bromsilber fällt immer vor dem Chlorsilber nieder, befindet sich also in dem zuerst entstandenen Niederschlag. Diesen bringt man auf ein Filter, wäscht ihn aus und trocknet ihn gut auf dem Filter selbst, schmilzt ihn in einem Porzellantiegel ohne das Papier, verbrennt das Papier auf einem Deckel, fügt die Asche dem Inhalt des Tiegels bei, wägt, und bringt eine abgewogene Menge der geschmolzenen Masse ohne Verlust in die Glasröhre *e* Fig. 45, indem man die leere und trockne Kugel-

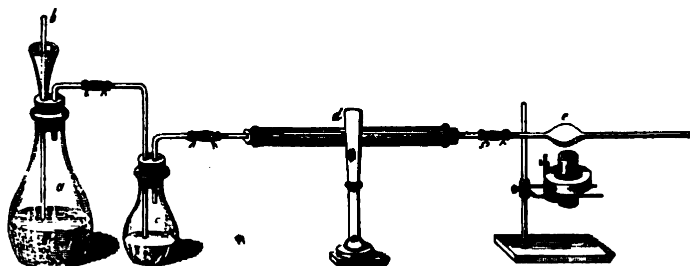


Fig. 45.

röhre für sich, und nach dem Einfüllen einer Portion des Chlor-Bromsilbers wieder abwägt. Die Röhre wird dann mit einem Chlorentwicklungsapparat, aus dem das Chlor durch Schwefelsäure *c* und eine Chlorcalciumröhre *d* streicht, verbunden, die Kugel erhitzt und hinreichend Chlor hindurchgeleitet; das Bromsilber wird zersetzt und Chlorsilber gebildet. Hierdurch wird, weil das Chlor ein kleineres Aequivalentgewicht besitzt als das Brom, das Gewicht der Silberverbindung vermindert. Nach dem Erkalten wägt man auf's Neue ab, notirt sich den Gewichtsunterschied, multiplicirt ihn mit 1,796 und erhält so die Menge des Broms, die in dem Theil des Gemenges war, welcher in dem Kugelrohr zerlegt worden. Hieraus lässt sich dann leicht das Brom des ganzen Niederschlags, somit der ganzen in Untersuchung genommenen Menge des Bromides berechnen. Ist das Brom nicht in sehr geringer Menge neben dem Chlor vorhanden, so fällt man mit Silberlösung so lange, als ein Niederschlag erfolgt und behandelt ihn in der genannten Weise.

§ 25. **Phosphor.** Die wesentlichste Verunreinigung ist: Arsen. Wird er mit reiner Salpetersäure oxydirt, so scheidet sich zuweilen beim Abdampfen der Lösung dasselbe als schwarzes Metallpulver ab: die Lösung enthält gewöhnlich ebenfalls Arsen, welches durch Einleiten von Schwe-

felwasserstoffgas, Bedecken und längeres Stehenlassen in der Wärme als gelber Niederschlag (Schwefelarsen) ausgeschieden wird.

Schwefel enthält der Phosphor selten; ist solcher vorhanden, so fällt aus der Lösung des mit Salpetersäure oxydirten Phosphors nach dem Zusatz von Chlorbarium schwefelsaurer Baryt nieder.

Nachweisen lässt sich der Phosphor in Substanz, wenn die Masse, die ihn enthalten soll, in einer Kochflasche mit Wasser und Schwefelsäure übergossen und nach dem Aufsetzen eines durchbohrten Korks mit doppelt gebogenem Gasentwicklungsrohr, das in eine Kühlröhre mündet, vor welcher eine Vorlage angebracht ist, erhitzt wird. Dies geschieht in einem dunkeln Raume; der Phosphor lässt sich durch Leuchten an der Stelle, wo die Abkühlung erfolgt, erkennen; auch sammeln sich, wenn nicht überhaupt zu wenig Phosphor vorhanden ist, kleine Kügelchen von solchem unter dem Wasser der Vorlage.

Es ist hervorzuheben, dass die erwähnte Reaction durch das Vorhandensein mancher Körper verdeckt werden kann. So verhindert Buttersäure das Leuchten vollständig; stumpft man dieselbe mit kohlensaurem Natron ab, so wird die Reaction wieder deutlich erhalten. Wo es nicht wichtig erscheint, den Phosphor als solchen nachzuweisen, oxydirt man mit Salpetersäure und reagirt in der Lösung auf Phosphorsäure.

Die Bestimmung desselben geschieht ebenfalls nach vorangegangener Verwandlung desselben in Phosphorsäure; man vergleiche im folgenden Capitel diesen Körper.

Analyse des rothen Phosphors. Der käufliche amorphe Phosphor ist in der Regel nicht rein: er enthält häufig gewöhnlichen Phosphor, der sich an der Luft allmählich oxydirt, in phosphorige Säure und Phosphorsäure übergeht, wodurch die Handelswaare feucht wird und saure Reaction annimmt.

Man laugt 5 Gramm des zu untersuchenden amorphen Phosphors auf einem Filtrum mit Wasser aus. Ein Theil der durchlaufenden Flüssigkeit wird mit rauchender Salpetersäure oxydirt und die Gesammtmenge der Phosphorsäure darin bestimmt. Ein anderer Theil wird mit Salzsäure und überschüssiger Quecksilberchloridlösung im Wasserbad längere Zeit auf 60^0 erwärmt: aus der Menge des entstandenen Quecksilberchlorürs berechnet man die Quantität phosphoriger Säure. Die Differenz giebt die Menge Phosphorsäure, welche im rothen Phosphor enthalten war. Die Einwirkung des Quecksilberchlorids darf nicht bei directem Sonnenlichte stattfinden, weil durch ausgeschiedenes metallisches Quecksilber das Chlorür grau gefärbt würde.

Die Gesammtmenge des Phosphors (rothen und gelben) bestimmt man, indem man 0,5 Grm. ausgewaschenen rothen Phosphor mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. oxydirt; die gebildete Phosphorsäure wird als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

Um den rothen Phosphor für sich zu bestimmen, zieht man mit Wasser gewaschenen Phosphor, nachdem das Wasser durch absoluten Alkohol, dieser durch wasserfreien Aether verdrängt wurde, mit Schwefelkohlenstoff aus. Der rückständige Phosphor kann direct gewogen werden, oder man oxydirt mit Salpetersäure und bestimmt die gebildete Phosphorsäure.

Um die Menge gelben Phosphors zu erhalten, setzt man zur Schwefelkohlenstofflösung Iod und verdampft in einer tubulirten Retorte zur Trockne; in die Retorte giebt man das alkoholisch-ätherische Filtrat und verdampft ebenfalls zur Trockne. Es bleibt Phosphoriodür zurück, welches mit Wasser und Salpetersäure in Phosphorsäure übergeführt und als solche bestimmt wird.

Unter den nichtmetallischen Stoffen von technischer Verwendung ist es noch hauptsächlich der Kohlenstoff, der in Form von Kohle auf den Werth zu verschiedenen Anwendungen zur Untersuchung kommen kann, dessen Nachweisung und Bestimmung ferner in organischen Substanzen von Wichtigkeit für technische Untersuchung werden kann; alle diese Verhältnisse werden in einem besonderen Capitel (XIX.) behandelt werden.

Die Erkennung und Bestimmung von Chlor ist bei Chlorwasserstoff im folgenden Capitel abgehandelt.

Chlor und Chlorwasser als Bleichmittel sind eingeschlossen in die Anleitung zur Untersuchung anderer Bleichmittel, des Chlorkalks, siehe Chlorimetrie, Capitel XVI.

Es kann endlich noch die Bestimmung des Sauerstoffgehalts, z. B. in Braunstein; die des Stickstoffgehalts in Nahrungs- und Düngemitteln etc. Aufgabe einer technischen Untersuchung sein. Die Anleitung dazu findet sich in den betreffenden Capiteln.

VI. Capitel.

A. Nachweisung und quantitative Bestimmung der technisch wichtigen Säuren, Prüfung derselben auf Verunreinigungen und Verfälschungen.

---

§ 26. **Säuren des Schwefels.**

a) Der Schwefelwasserstoff (SH), n. F.: (H_2S). Nur als Reagens wichtig (s. Capitel II.). Die wässrige Lösung soll klar sein,

stark nach Schwefelwasserstoff riechen, und mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt einen starken Niederschlag von Schwefel geben, endlich in einer Platinschale verdampft darf es keinen fixen Rückstand lassen. Bildung von Schwefelsäure wird durch Chlorbariumlösung, Eisengehalt durch einige Tropfen Ammoniak (schwärzliche Trübung) angezeigt.

Die Nachweisung freien Schwefelwasserstoffs ist sehr leicht. Er sowie seine löslichen Verbindungen geben Fällungen mit einer ganzen Reihe von Metallsalzen aus saurer Lösung. Mit Silber-, Kupfer- und Bleisalzen schwarzbraune, mit arseniger Säure gelbe, mit Antimonoxydsalzen orangefarbene, was hinreicht, um ihn zu erkennen.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wird sehr genau und einfach in folgender Weise bewirkt. Man lässt von der fraglichen Flüssigkeit eine abgemessene Menge in eine abgemessene Menge zehntelnormaler arsenigsaurer Natronlösung fliessen, setzt bis zu saurer Reaction Salzsäure zu, schüttelt und filtrirt die nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit von dem gelben Schwefelarsen ab, nachdem man sie vorher bis zu genau 300 C.C. verdünnt hatte. Von dem Filtrat, das nicht mehr durch arsenigsaures Natron getrübt werden darf, misst man 100 C.C. ab, sättigt die Salzsäure durch etwas doppeltkohlensaures Natron, setzt verdünnten Stärkekleister zu und titrirt die darin befindliche arsenigsaure Lösung durch Iodlösung. Zur Controle kann man mit andern 100 C.C. einen zweiten Versuch machen. Es sei, um die Art der Berechnung zu zeigen, 30 C.C. Schwefelwasserstoffwasser zu 10 C.C. arseniger Lösung gebraucht worden. Die zehntelnormale arsenigsaure und die zehntelnormale Iodlösung stimmen genau aufeinander. Erstere enthält im C.C. 0,00495 arsenige Säure, was 0,00255 Schwefelwasserstoff entspricht ($AsO_3 + 3SH = AsS_3 + 3HO$), n. F.: ($As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O$). Fände man, dass z. B. 5 C.C. Iodlösung gebraucht würde, so hiesse dies so viel, dass 5 C.C. zehntelarsenigsaure Natronlösung durch SH (H_2S) zerlegt wurden. Jeder C. C. entspricht 0,002555, also $5 \times 0{,}00255 = 0{,}01175$ Gramm wäre die in der Lösung enthaltene Menge von Schwefelwasserstoff (H_2S).

Man kann auch die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit mit salzsäurehaltigem Bromwasser versetzen oder das Gas in dieses einleiten und die entstandene Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt bestimmen.

Mit Kupfer- oder Silberlösung versetzt bildet der Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle, in denen ebenfalls der Schwefel leicht als Schwefelsäure bestimmt werden kann.

b) Unterschweflige Säure (Dithionige Säure), $H_2S_2O_3$, oder vielmehr deren Salze, da sie ja im freien Zustande nicht existirt, werden durch Versetzen mit stärkeren Säuren erkannt.

Schweflige Säure entweicht unter Aufbrausen, und gelber Schwefel

wird ausgeschieden. Auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht eine braunrothe violette Färbung, die allmählich, bei 40—45° aber augenblicklich verschwindet, indem die unterschweflige Säure in Tetrathionsäure übergeht.

Die löslichen unterschwefligsauren Salze besitzen die Eigenschaft, die Verbindungen des Silbers, namentlich Chlorsilber, aufzulösen, daher die Anwendung des unterschwefligsauren Natrons in der Photographie.

c) Schweflige Säure (SO_2). Die wässrige ist nicht Handelsartikel wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit. Schwefelsäuregehalt wird auf Zusatz von Chlorbarium durch Entstehen eines weissen, in Wasser und Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Niederschlags angezeigt.

Erkannt wird die freie schweflige Säure an dem charakteristischen Geruch nach verbranntem Schwefel; die freie wässrige Säure sowohl als ihre Salze schlagen metallisches Gold aus Goldchloridlösung und metallisches Quecksilber aus salpetersaurem Quecksilberoxydul nieder. Mit etwas Salzsäure und metallischem Zink versetzt entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der durch einen mit Bleizuckerlösung getränkten Papierstreifen leicht erkannt wird. Man mischt die Körper in einem verkorkbaren Gläschen, klemmt das Papier in den Kork ein und lässt einige Zeit stehen.

Die Bestimmung der schwefligen Säure geschieht durch zehntelnormale Iodlösung (siehe Capitel II.). Man hat zuerst die Flüssigkeit, die freie oder gebundene schweflige Säure enthält, stark zu verdünnen mit Wasser, das ausgekocht worden und in verschlossener Flasche erkaltet ist. Dieselbe wird sodann mit etwas Stärkekleisterlösung versetzt und mit Zehntel-Iodlösung bis zum Blauwerden titrirt. Es entspricht jeder C. C. Zehntel-Iodlösung 0,0032 schwefliger Säure.

d) Schwefelsäure. N. F.: H_2SO_4. Im Handel kommt vor:

Rauchende Schwefelsäure, sächsische, Vitriolöl; braungelbe, oft braune Flüssigkeit (von hineingefallenen Pflanzenstoffen), specifisches Gewicht 1,86 bis 1,92. Wird sie (vorsichtig) mit Wasser verdünnt, so lässt sich der Geruch nach schwefliger Säure erkennen, falls diese vorhanden ist. Wird sie dadurch röthlich, so verräth dies Selen. Wichtiger als diese Beimengungen sind solche von salzartigen oder erdigen Theilen, die zuweilen absichtlich und in grösserer Menge vorkommen und sich finden lassen, wenn einige Gramm der Säure über einer Spirituslampe in einer Platin- oder Porzellanschale abgedampft werden. Andere Beimengungen: siehe englische Schwefelsäure.

Die englische Schwefelsäure soll farb-, geruchlos und wasserhell sein; specifisches Gewicht 1,83—1,84; sie soll sich, erhitzt, ganz verflüchtigen.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Abdampfen auf Platinblech; Zurücklassen eines fixen Rückstands — salzartige Beimengungen (schwefelsaures Kali, Natron oder Bleioxyd, Gyps).

2) Verdünnen mit Wasser, ohne oder mit Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure: weissliche Trübung — Andeutung von schwefelsaurem Bleioxyd, nachweisbar durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die etwa 10fach verdünnte oder mit reinem kohlensaurem Ammoniak gesättigte Säure.

3) Mit Wasser und Zink versetzt muss sie arsenfreies Wasserstoffgas liefern. Jenes erkennt man leicht nach folgender einfacher Methode. Man verdünnt 1 C.C. Schwefelsäure mit 10 C.C. Wasser, setzt ungefähr 30 Tropfen einer wässrigen Kupfervitriollösung hinzu, um durch etwa vorhandene schweflige Säure veranlasste Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu verhindern, bringt 4—5 C.C. der Mischung in ein cylindrisches Glas, setzt dazu ein Stück reines Zink, verschliesst mit einem gespaltenen Kork, in welchen man einen mit Silbernitratlösung befeuchteten Pergamentpapierstreifen eingefügt hat. Eine Schwärzung wird die Gegenwart von Arsenwasserstoff alsbald anzeigen.

Andere Erkennungsmethoden von Arsen sind nach der bei Arsensäure angegebenen Anweisung zu finden.

4) Silberlösung: weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag — Salzsäure.

5) Eisenvitriol in Stückchen hineingeworfen: Röthung an der Berührungsstelle (Salpeter- oder Untersalpetersäure).

6) Verdünnen mit 20 Wasser, Beimischen von iodkaliumhaltigem Stärkekleister: Bläuung — Untersalpetersäure, salpetrige Säure.

Nach *E. Kopp's* Vorschlag können auch nur Spuren von Salpeter oder salpetrige Säure in der Schwefelsäure dadurch erkannt werden, dass die fragliche Säure mit in Schwefelsäure aufgelöstem Diphenylamin, welches sich am besten auf Zusatz von sehr wenig Wasser durch Temperaturerhöhung löst, zusammengebracht wird. Bei Anwesenheit dieser Oxydationsstufen des Stickstoffs tritt intensive Bläuung der Flüssigkeit ein.

7) Verdünnen, Einlegen von reinem Zink, Einklemmen eines mit Bleizucker getränkten Papierstreifens in den Kork des Gläschens: Bräunung — schweflige Säure.

Erkennen lässt sich die Schwefelsäure leicht an dem in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag, den sie mit Chlorbarium im freien Zustande wie in ihren löslichen Salzen hervorbringt (die wenigen in Wasser unlöslichen schwefelsauren Salze liefern durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron — schwefelsaures Natron).

Bestimmung. Dieselbe geht am vollständigsten vor sich durch

Versetzen der kochenden Flüssigkeit, welche freie Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze enthält mit einer Lösung von Chlorbarium, nachdem mit Salzsäure etwas angesäuert worden. (Bringt die Salzsäure selbst schon einen Niederschlag hervor, so ist Salpetersäure und salpetersaurer Baryt zum Fällen zu wählen.) Den entstandenen Niederschlag lässt man ruhig sich absetzen, filtrirt alsdann und wäscht mit heissem Wasser gut aus. Der Niederschlag sammt dem Filter wird gut getrocknet, was ganz gut im Platintiegel über einer schwachen Flamme geschehen kann, dann in dem Platintiegel geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Er enthält 34,356 % Schwefelsäure.

Zweckmässig kann man die Schwefelsäure folgendermassen titriranalytisch bestimmen.

Die Lösung versetzt man mit Lacmustinctur, neutralisirt, wenn nöthig, genau, fällt zuerst mit einem abgemessenen überschüssigen Volumen Chlorbariumlösung von bekanntem Gehalt, sodann mit einer ebenfalls abgemessenen titrirten Lösung von kohlensaurem Natron, welche auch im Ueberschuss angewandt wird, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt und titrirt einen Theil des Filtrats mit Schwefelsäure von bekanntem Gehalt. Der Fehler, welcher aus einer möglicherweise eintretenden Umsetzung des Bariumsulfats mit dem Natriumcarbonat entstehen könnte, kann bei raschem Arbeiten vernachlässigt werden.

Die Ausführung könnte auch erfolgen durch Versetzen der Lösung mit Normalchlorbariumflüssigkeit, Zusatz von Ammoncarbonat zur Ausfüllung des überschüssigen Bariumchlorids; alle Schwefelsäure ist in Form von Bariumsulfat und der Ueberschuss des Bariums als Bariumcarbonat enthalten. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird sammt Filter in den nun leeren Kolben zurückgegeben, in welchem die Fällung vorgenommen worden ist, dann in Normalsalpetersäure im Ueberschuss gelöst. Wird nun der Ueberschuss der Säure, der nicht durch das Carbonat gebunden worden ist, mit Normalalkali und Lacmus zurücktitrirt, so hat man alles, was nöthig ist, zur Berechnung.

Das verbrauchte Alkali wird von der hinzugesetzten Normalsalpetersäure abgezogen, der Rest von der zugesetzten Bariumlösung subtrahirt und das Zurückbleibende entspricht der gefällten Schwefelsäuremenge.

Die Gehaltsbestimmung der Schwefelsäuremenge siehe am Schlusse dieses Capitels: Acidimetrie und aräometrischer Anhang.

§ 27. Säuren des Chlors.

a) Die unterchlorige Säure, Bleichmittel, jedoch nicht im freien Zustande, sondern an Basen gebunden. Siehe Chlornatron und Chlorkalk (Capitel XVI.).

b) Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure. Das mit Chlorwasserstoff vollkommen gesättigte Wasser, die concentrirte wässrige Salzsäure, hat ein specifisches Gewicht von 1,21, ist farblos, raucht an der Luft,

riecht stechend, nach salzsaurem Gas. Die käufliche ist gewöhnlich gelb, was entweder von Eisen oder von organischen Stoffen herrühren kann.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Auf Platinblech verdampft: Rückstand, beim Erhitzen sich bräunend — organische Substanzen; feuerbeständig — anorganische Materie.

2) Der, am zweckmässigsten in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhaltene, Abdampfungsrückstand in reiner Salzsäure gelöst *a*) Zusatz von Chlorbarium: weisser in Salzsäure unlöslicher Niederschlag — schwefelsaure Salze; *b*) Zusatz von Blutlaugensalz: blaue Färbung — Eisen; *c*) Zusatz von Schwefelwasserstoff: brauner Niederschlag — Blei (weiter zu prüfen).

3) Zusatz von Zinnchlorür und Salzsäure, Erwärmen und Beimischen einiger Tropfen Kupfervitriollösung: braune Färbung — schweflige Säure.

4) Einleiten von Schwefelwasserstoffgas: gelber Niederschlag, in Ammoniak löslich, daraus durch Säure wieder fällbar und auf Platinblech erhitzt ohne Rückstand flüchtig — Arsen. (Nähere Prüfung hierauf siehe arsenige Säure.)

5) Versetzen mit Indigolösung: Entfärbung — Chlor- oder Salpetersäure.

6) Wird concentrirte Salzsäure, welche arsenhaltig ist, mit einigen Tropfen Zinnchlorür oder auch nur mit einem Streifen metallischen Zinns versetzt (welcher sich natürlich zu Zinnchlorür, $SnCl_2$, auflöst) und erhitzt man, so scheiden sich bald braune Flocken von Arsenzinn ab. Es ist dies eine der bequemsten Methoden, um käufliche Salzsäure auf einen Arsengehalt zu prüfen. Reine Salzsäure bleibt farblos; schweflige Säure haltende Salzsäure giebt nach längerem Kochen mit Zinnchlorür nur einen gelblichen Niederschlag oder selbst nur eine gelbe Trübung.

Erkennen lässt sich die Chlorwasserstoffsäure und ihre sämmtlichen löslichen Verbindungen (Chlormetalle) durch den weissen Niederschlag, den sie mit salpetersaurer Silberlösung hervorbringen, welcher in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak aber leicht löslich ist, und dem Lichte ausgesetzt blauviolett wird.

Bestimmung. *a*) Dieselbe lässt sich in wässriger Chlorwasserstoffsäure oder in löslichen Chlormetallen durch Gewichtsanalyse in folgender Weise bewerkstelligen. Man versetzt die Lösung mit überschüssiger salpetersaurer Silberlösung und fügt etwas reine Salpetersäure bis zu stark saurer Reaction hinzu. Nachdem man die Flüssigkeiten in einem Becherglase mit einem Glasstabe gut längere Zeit umgerührt hat, bedeckt man das Glas und stellt es einige Stunden an

einen dunkeln Ort. Das Chlorsilber soll sich vollkommen abgesetzt haben; ist dies nicht der Fall, so erwärmt man etwas und rührt öfter um, wodurch die Abscheidung des Niederschlags und die Klärung der Lösung vervollständigt werden. Ist dies geschehen, so hebt man die Flüssigkeit mit einem Heber vom Niederschlag ab, wäscht diesen mehremale mit warmem Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt wurden, aus und bringt ihn sodann in einen abgewogenen Porzellantiegel. Das mit in den Tiegel gelangende Ausspülwasser entfernt man mittelst eines Hebers, und hat Sorge, das Chlorsilber so vollständig als möglich in den Tiegel zu bringen. Man trocknet den Tiegelinhalt zuerst auf dem Wasser- oder Dampfbade, erhitzt ihn dann auf der Gas- oder Spirituslampe bis zum Schmelzen und wägt ab. Nach Abzug des Tiegelgewichts erhält man das des Chlorsilbers, von welchem 24,724 % als Chlor oder 25,421 % als Chlorwasserstoff zu berechnen sind. Statt dessen kann das Chlorsilber auch auf ein bei 120° C. getrocknetes Filter gebracht, und nach dem Trocknen bei derselben Temperatur bestimmt werden.

b) Volumetrisch lässt sich das Chlor in löslichen Chlormetallen oder in Chlorwasserstoffsäure bestimmen wie folgt. Die Chlorwasserstoffsäure oder ein lösliches saures Salz derselben müssen zuerst durch kohlensaures Natron neutral gemacht werden. Eine abgewogene Menge der Verbindung wird gelöst, mit 4—5 Tropfen neutralem chromsaurem Kali in einem Becherglase versetzt und nun so lange aus einer Bürette zehntelnormale Silberlösung zugesetzt, bis der röthliche Niederschlag, der immer im Anfange nach dem Zutröpfeln entsteht, beim Schütteln nicht wieder weiss wird. Es bildet sich nämlich hierbei bleibend nur dann das rothe chromsaure Silberoxyd, wenn gar keine Chlorverbindung mehr vorhanden ist. Hat man etwas zu viel Silberlösung zugesetzt, so wird mit normaler (rationell titrirter) Kochsalzlösung zurücktitrirt, bis eben die letzte Menge des rothen Niederschlags verschwindet, und die Anzahl C. C. von jener der Silberlösung abgezogen. Jeder C. C. zehntelnormaler Silberlösung entspricht 0,00355 Chlor oder 0,00365 Salzsäure oder überhaupt $^1/_{10000}$ Atom jeder Chlorverbindung, wenn dies in Grammen ausgedrückt ist. Auch mit Hülfe der Zehntel-Rhodanlösung lässt sich die Salzsäure bestimmen, wie es bei den Iod- und Brommetallen angegeben ist. Man hat nur Sorge zu tragen, dass die Rhodanlösung sofort nach dem Zusatz der Silberlösung bis zur Entstehung der lichtbräunlichen Farbe zugefügt wird, welche dann bei ruhigem Stehen sich 10 Minuten lang bleibend erhalten muss. Da das Chlorsilber durch Schwefelcyanwasserstoffsäure oder durch eine Lösung von salpetersäurehaltiger Rhodanlösung langsam zersetzt wird, so hat *Drechsel* vorgeschlagen, das Chlorsilber zuerst abzufiltriren und das Silber im Filtrat oder einen aliquoten Theil desselben mit Rhodanlösung zurück zu titriren.

Siehe auch für Gehaltsbestimmung der Salzsäure die Acidimetrie und den aräometrischen Anhang.

c) Chlorsäure und deren Salze. $ClHO_3$. Dieselben enthalten sehr oft Salzsäure, freies Chlor oder Chlorüre. Ihre Gegenwart wird erkannt durch Zusatz von Silbernitrat zur, mit etwas verdünnter Salpetersäure angesäuerten, wässrigen Lösung, wodurch der charakteristische Niederschlag von Chlorsilber entsteht.

Wie schon früher bemerkt, geben reine Chlorsäure und reine Chlorate keine Trübung mit Silbernitrat.

Die Gegenwart von Schwefelsäure oder von Sulfaten wird durch Zusatz von Chlorbariumlösung erkannt.

Die Quantität der Chlorsäure wird am zweckmässigsten bestimmt durch das Volumen Sauerstoff, welches durch starkes Erhitzen aus gewogenen Mengen von gut getrocknetem Kalium oder Natriumchlorat entwickelt wird.

Man kann auch das Chlorat mit Salzsäure nach der bei dem Braunstein angegebenen Methode in einem Kölbchen erhitzen, das entwickelte Chlor in Iodkalium leiten und das ausgeschiedene Iod titrimetrisch bestimmen. $KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 6Cl$.

§ 28. **Säuren des Stickstoffs.**

Von denselben kommt nur die Salpetersäure (im verdünnten Zustand Scheidewasser genannt) zu technischen Anwendungen im Handel vor.

Es ist eine farblose (durch Lichteinfluss zuweilen gelb gewordene) Flüssigkeit von 1,52 bis 1,53 specifischem Gewicht, von schwachem unangenehmem Geruch, sehr sauer und ätzend, zerstört die meisten organischen Stoffe schnell und färbt sie gelb. Das Scheidewasser — Salpetersäure mit zwei Theilen Wasser verdünnt — ist minder ätzend, giftig, stark sauer, specifisches Gewicht 1,42.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Abdampfen in einer Platinschale: Rückstand — fixe Salze (näher zu prüfen).

2) Verdünnen mit Wasser, Zusatz von Chlorbariumlösung: weisser Niederschlag — Schwefelsäure, schwefelsaure Salze.

3) Versetzen mit salpetersaurer Silberoxydlösung: weisser im Ammoniak löslicher Niederschlag — Chlor, Chlorwasserstoff, Chlormetalle.

4) Sättigen mit kohlensaurem Natron, Einfüllen der Flüssigkeit in ein Stöpselglas, dass dieses bis zur Hälfte damit gefüllt ist, Zusatz von etwas Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, Einklemmen eines Stärkekleisterpapiers über dem Niveau der Flüssigkeit und Stehenlassen: blaue Färbung — Iod (nicht selten in solcher Säure, die aus Natronsalpeter dargestellt wurde).

Erkennen lässt sich die Salpetersäure und ihre Verbindungen da-

durch, dass sie mit einem Tropfen Indigo in Schwefelsäure gelöst und mit etwas Schwefelsäure versetzt die blaue Farbe dieser Lösung zerstört.

Aeusserst geringe Mengen Salpetersäure, welche jedoch vorher durch Kali oder Natronhydrat oder durch deren Carbonate genau neutralisirt worden waren, lassen sich nach *Sprengel* in folgender Weise auffinden. Man lässt die Lösung, die darauf untersucht werden soll, auf den Boden eines erwärmten Porzellanschälchens und zwar tropfenweise immer auf dieselbe Stelle fallen, damit der Abdampfungsrückstand möglichst nahe beisammen bleibe. Als Reagens dient 1 Gewichtstheil Phenol (Phenylsäure) gelöst in 4 Gewichtstheilen reiner concentrirter Schwefelsäure und mit 2 Theilen destillirtem Wasser verdünnt. Ein oder zwei Tropfen dieser Lösung lässt man auf den etwa 100° C. warmen Abdampfungrückstand fallen. Die Schwefelsäure macht Salpeter oder salpetrige Säure frei und es tritt durch Bildung von Nitroproducten bräunliche Färbung ein. Man betupft die braungewordne Stelle mit einigen Tropfen Aetzammoniak, wodurch die Färbung intensiv gelb wird. Organisches oder Chlor-, Brom-, Iodausscheidung würden diese Erhöhung der gelben Farbe durch Ammoniak nicht hervorbringen.

Nach *C. D. Braun* giesst man in ein Uhrglas 1 C.C. reine concentrirte Schwefelsäure von 1,842 spec. Gew. und setzt dann tropfenweise $^1/_2$ C.C. schwefelsaure Anilinlösung zu (10 Tropfen käufliches Anilin in 50 C.C. verdünnter [1 : 6] Schwefelsäure).

Man benetzt nun mit der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit einen Glasstab und fährt mit diesem kreisförmig am Rande durch die Probemischung.

Bläst man einige Male über die Flüssigkeit, damit sich diese langsam mischt, so erscheinen, wenn Spuren von Salpetersäure anwesend sind, intensiv incarnatrothe Kreisbogen oder Striche, und allmählich erscheint die ganze Flüssigkeit rosenroth. Nimmt man etwas mehr Salpetersäure, so erscheint die Flüssigkeit carminfarben; durch Zusatz von einem Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure wird sie tief roth und allmählich schmutzig braunroth gefärbt; noch mehr Salpetersäure bringt eine tiefbraungelbe schmutzige Färbung hervor. Diese Reaction giebt, wie fast alle übrigen Reactionen auf Salpetersäure, auch die salpetrige Säure an; ob letztere anwesend ist, lässt sich mit durch Schwefelsäure angesäuertem Iodkaliumstärkekleister erkennen. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure bildet sich blaue Iodstärke, was nicht stattfindet, wenn nur Salpetersäure da ist.

Die eben erwähnte Reaction (auf salpetrige Säure) kann auch zur Entdeckung der Salpetersäure (z.B. in Brunnenwasser, siehe dieses Cap. IV.) dienen. Man bringt in die zu prüfende Flüssigkeit ein Stück Zink und fügt einige Tropfen Schwefelsäure zu, wodurch die Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt wird.

Bestimmung. *a*) Die gebundene Salpetersäure (freie kann leicht

in ein salpetersaures Salz umgewandelt werden) lässt sich durch folgendes Titrirverfahren bestimmen. In ein Kölbchen, welches mit einem zweifach durchbohrten Pfropfen, dessen eine Bohrung eine rechtwinkelig gebogene und bis zum Boden führende Glasröhre enthält, während die zweite Bohrung mit einem unter Wasser tauchenden Gasleitungsrohr versehen ist, wird eine gewogene Menge schwefelsaures Eisenoxydulammoniak (das zwölffache des salpetersauren Salzes) eingetragen und in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) in der Wärme gelöst. Nach erfolgter Lösung entfernt man die Flamme und bringt das salpetersaure Salz in einem Glasröhrchen mit Hülfe eines Platindrahtes, durch Festklemmen desselben zwischen Pfropfen und Kolbenhals, unmittelbar über die Lösung, unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure. Nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit lässt man jetzt das Röhrchen in dieselbe fallen und dann eine Stunde lang stehen, worauf unter lebhaftem Kochen und Durchleiten von Kohlensäure die Farbe der Lösung rein gelb wird. Nach dem Erkalten wird auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und ein Theil desselben mit Chamäleonlösung titrirt.

Man hat, um den Salpetersäuregehalt des Salzes zu bestimmen, zuerst den Titre der Chamäleonlösung gegen das Eisenoxyduldoppelsalz kennen zu lernen, d. h. zu erfahren, wie viel von ersterem zur Oxydation z. B. eines Gramm des letztern gebraucht werde. Es sei dies Verhältniss z. B. so gefunden, dass 20 C. C. Chamäleon für 1 Gramm jenes Salzes nöthig sind. Man habe zur Untersuchung 12 Gramm des Eisensalzes und 1 Gramm der Salpetersäureverbindung genommen, aber dann nur den 4ten Theil der Flüssigkeit mit Chamäleon titrirt; es kommen 3 Gramm Eisensalz also auf diesen Theil, und diese erforderten, wenn nicht theilweise Oxydation durch die Salpetersäure vorangegangen wäre, 60 C. C. Chamäleon. Es seien nun nur 45 C. C., also für alles Eisensalz $4 \times 45 = 180$ C. C. und für 1 Gramm 15 C. C. Chamäleon erforderlich gewesen, d. h. $^1/_4$ des Eisensalzes ist durch die Salpetersäure, $^3/_4$ durch Chamäleon oxydirt worden.

Es entsprechen nun 1 Gramm des Eisensalzes 0,0459 Gramm Salpetersäureanhydrid (N_2O_5) oder 0,0535 Gramm des Hydrats (HNO_3). 2 Molecüle HNO_3 geben 3 Atome Sauerstoff ab:



$$2HNO_3 = H_2O + 2NO + O_3,$$

2 Molecüle des Eisensalzes $= 2 \times 392 = 784$ nehmen aber 1 Atom Sauerstoff auf, um Eisenoxyd zu bilden; also bedarf es 6 Molecüle desselben, um 3 Atome Sauerstoff, die von 2 Molecülen HNO_3 frei werden, zu binden. Es verhält sich aber:

$$6 \times 392 = 2352 : 2 \times 63 = 126$$
$$2352 : 126 = 1 : 0,0535,$$

3 Gramm Eisensalz entsprechen also $3 \times 0,0535$ Gramm $= 0,1605$ Gramm Salpetersäurehydrat (HNO_3).

Die allgemeine Regel der Berechnung ist: aus dem Unterschiede des

Chamäleonverbrauches für das frische und das theilweise durch die Salpetersäureverbindung oxydirte Eisendoppelsalz die Menge des durch Salpetersäure oxydirten Eisensalzes zu bestimmen, sodann für je 1 Gramm derselben, den man auf diese Weise gefunden hat, 0,0535 Gramm Salpetersäurehydrat, HNO_3 oder (wenn es gilt auf Salpeter zu berechnen) 0,0859 Salpeter $= KNO_3$ als durch die Analyse gefunden anzunehmen.

Fresenius löst in einer tubulirten Retorte 1,5 Grm. Eisendraht in 30 — 40 C. C. reiner rauchender Salzsäure unter Erwärmen und Durchleiten von Wasserstoff. Der Hals der Retorte ist mit einem U-förmigen etwas Wasser enthaltenden Rohre versehen. Nach dem Erkalten wird das salpetersaure Salz entsprechend 0,2 Grm. Salpetersäure in einem Röhrchen wie vorhin angegeben zu der Eisenlösung gebracht und so lange erhitzt, bis dieselbe die gelbe Farbe des Eisenchlorids angenommen hat. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome wird der Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleon bestimmt und zwar nach der Formel: $6 FeCl_2 + 6 HCl + 2 NHO_3 = 3 Fe_2Cl_6 + 4 H_2O + 2 NO$. — Auch mit Hülfe einer titrirten Zinnchlorürlösung lässt sich das gebildete Eisenoxyd bestimmen: $Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2 FeCl$. In diesem Falle wird der Ueberschuss des Zinnchlorürs durch eine bekannte Lösung von Iod in Iodkalium zurücktitrirt: $2 SnCl_2 + 2 I = SnCl_4 + SnI_2$. Siehe auch Cap. IV. und X.

b) Nach dem Vorschlag von *Reich*, der von *H. Rose* und *Fresenius* geprüft und gut geheissen wurde, lässt sich in salpetersauren Salzen, die beim Glühen nicht einen constanten Glührückstand geben, die Salpetersäure durch Austreibung in der Hitze mittelst der 5 — 6fachen Menge Kieselsäure (Quarzpulver, Infusorienerde, Sand) bestimmen. Das salpetersaure Salz wird zuerst gelinde geschmolzen, um es ganz trocken zu haben, dann $^1/_2$ Gramm davon abgewogen. In einem Platintiegel bringt man 2—3 Gramme Quarzpulver zum Glühen, lässt erkalten und wägt genau ab. Man mengt mit dem Pulver unter sorgfältiger Vermeidung allen Verlustes das Pulver von salpetersaurem Salz, bedeckt den Tiegel und erhält ihn $^1/_2$ Stunde lang bei schwacher, im Tageslicht kaum sichtbarer Rothglühhitze, lässt im Exsiccator abkühlen, wägt wieder und erfährt aus dem Gewichtsverlust den Gehalt an N_2O_5. Das Verfahren ist besonders geeignet zur Untersuchung von Kali- und Natronsalpeter. Sulfate oder Chloride der Alkalien werden bei der Temperatur, die oben angegeben ist, nicht zerlegt, bei höherer Hitze könnten sie aber als Ganzes verflüchtigt werden.

Anstatt der Kieselsäure kann auch doppeltchromsaures Kali dienen, erstere ist aber vorzuziehen.

c) *H. Hager* giebt folgende Bestimmungsmethode der Salpetersäure in Nitraten an (modificirte *Schulze*'sche Methode). Man bestimmt die Salpetersäure als Ammoniak; zur Umwandlung dient ein kleines, höchstens 50 C. C. fassendes Kölbchen, welches mittels eines doppelt durchbohrten Korks, der eine Gasableitungsröhre und eine pipettenartige, zu verschlies-

sende Einfüllröhre hat, geschlossen ist. Das Gasableitungsrohr ist zweimal rechtwinklig, zuletzt nach unten gebogen, besitzt an dem senkrecht nach unten gehenden Schenkel eine kugelförmige Erweiterung (6—10 C. C. haltend) und ist mit einer 40—50 C.C. fassenden Vorlage durch einen Kork verbunden. Im letztern steckt noch ein Sicherheitsrohr, das beim Gebrauch mit Normalsäure soweit gefüllt wird, dass vollständiger Luftabschluss stattfindet.

Man mengt die gepulverte Substanz mit feinen Eisenspähnen und Zinkstaub, bringt alles in das Kölbchen und fügt noch etwas trocknes Aetzkali hinzu. Nun wird das Kölbchen verschlossen, mit der Vorlage verbunden, nachdem letztere mit einem bestimmten Quantum Normalschwefelsäure beschickt worden ist. Die pipettenartige Einfüllröhre wird mit 60procentigem Weingeist gefüllt. Hierauf lässt man die Hälfte des Weingeistes in das Entwicklungsgefäss fliessen, wonach sogleich die Reaction unter starker Wärmeentwicklung beginnt. Später muss die Reaction durch Erwärmen unterstützt werden.

Wird die Gasentwicklung eine langsame, so lässt man erkalten, den übrigen Weingeist in den Kolben fliessen und destillirt zuletzt unter schwacher Erwärmung den grössern Theil des Weingeists in die Vorlage langsam über. Durch Zurücktitriren der überschüssigen Schwefelsäure in der Vorlage (und im Sicherheitsrohr) erfährt man die Menge des entwickelten Ammoniaks resp. der im Nitrat enthaltenen Salpetersäure.

d) Eine andere Methode beruht auf der Ueberführung der Nitrate in Carbonate. Man mischt das fein zerriebene Nitrat mit der $1^1/_2$—2fachen Menge reiner krystallisirter Oxalsäure, erhitzt in einem hohen bedeckten Platintiegel anfangs, bis die Masse gut trocken ist, langsam, steigert dann allmählich die Temperatur bis zum starken Glühen und unterhält dieses so lange, bis ein Gewichtsverlust des bedeckten Tiegels nicht mehr wahrnehmbar ist. Der Glührückstand ist kohlensaures Alkali, welches am besten alkalimetrisch (siehe Alkalimetrie Cap. VII. *C*) bestimmt und auf Salpetersäure berechnet wird. Diese Methode giebt nur gute Resultate, wenn der Salpeter frei von Chlormetallen ist, indem diese durch Glühen mit Oxalsäure ebenfalls zum Theil in kohlensaure Salze übergeführt werden.

e) Nach *Wagner* werden 0,3—0,4 Grm. Salpeter mit ca. 3 Grm. Chromoxyd und 1 Grm. Soda in einer 10 Cm. langen Verbrennungsröhre geglüht unter Ueberleiten von Kohlensäure. Die geglühte Masse wird in Wasser gelöst, filtrirt und im Filtrat die Chromsäure bestimmt. Nach der Formel $Cr_2O_3 + 2KNO_3 = 2K_2Cr_2O_7 + N_2O_2$ wird die Salpetersäure berechnet.

Soll in einer nitrosen Schwefelsäure, wie sie bei der Schwefelsäurefabrikation in den Gay Lussac's erhalten wird, die Salpetersäure und salpetrige Säure bestimmt werden, so verfährt man folgendermassen: 100 C.C. Wasser von 40° C. werden mit 20 C.C. halbnormaler Chamäleonlösung, welche 0,19 Gramm N_2O_3 entsprechen, versetzt, und nun

aus einer Bürette die Nitrose bis zur Entfärbung zugefügt. Zur Bestimmung der Salpetersäure werden ebenfalls 20 C. C. Chamäleonlösung mit der Nitrose genau neutralisirt und hierauf in der Flüssigkeit, welche sich in dem vorhin beschriebenen Kölbchen befindet, durch eine bekannte Menge schwefelsaures Eisenoxydulammoniak die Gesammtmenge der vorhandenen Salpetersäure durch Rücktitrirung des Ueberschusses des Eisensalzes mit Chamäleon bestimmt. Von der gefundenen Menge Salpetersäure muss die aus der salpetrigen Säure entstandene subtrahirt werden. *Lunge* hat zur gleichzeitigen Bestimmung beider Säuren einen Apparat angegeben, den er Nitrometer nennt. Derselbe ist eine Bürette, am oberen Ende mit Hahn und Trichter versehen, am unteren Ende aber zur Spitze ausgezogen, und mit dieser und einem starken Kautschukschlauch mit einem eben weiten eingetheilten Rohre verbunden. Mit Hülfe dieses wird die Bürette mit Quecksilber gefüllt und alsdann die Nitrose unter Nachspülen mit concentrirter Schwefelsäure durch den Hahn in die Bürette gebracht. Die salpetrige Säure und Salpetersäure werden durch das Quecksilber bei 1 bis 2 Minuten langem Schütteln unter Entwicklung von Stickoxyd zersetzt, welches letztere gemessen und auf 0° C. und 760 Mm. Druck reducirt wird. Jeder C. C. entspricht 1,701 Mgrm. N_2O_3 oder 2,417 Mgrm. N_2O_5.

Die Gehaltsbestimmung der Salpetersäure siehe am Schlusse dieses Capitels — Acidimetrie und aräometrischer Anhang.

§ 29. **Säuren des Arsens.**

a) Arsenige Säure. As_2O_3. Diese kommt vor als weisses Pulver (Giftmehl) oder als eine spröde geschmolzene Masse (Arsenikglas), zuweilen durchsichtig, mit der Zeit undurchsichtig porzellanartig werdend. Im erstern Zustande ist sie specifisch leichter als im letztern. Sie ist im Wasser, besonders in heissem, löslich. Die Löslichkeit nimmt durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu. Sie ist schmelzbar zu klarem Glase und flüchtig; die Dämpfe sind giftig.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Erhitzen in einem langen, an beiden Enden offenen, unten etwas spitz ausgezogenen, schräg in die Flamme gehaltenen Glasrohr, unter genauester Vorsicht, dass sich die Dämpfe nicht in die Luftschichten, worin man arbeiten soll, verbreiten: Rückstand, der nicht flüchtig ist — erdige Beimengungen, Schwerspath, Gyps, welche dem Giftmehl zuweilen absichtlich beigemengt vorkommen, und weiter untersucht werden können.

Die glasige arsenige Säure kommt kaum verunreinigt vor.

2) Kochen mit Aetznatron im Ueberschuss: Die Dämpfe röthen

Curcumapapier, oder entwickeln einen Rauch in der Nähe eines mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Glasstabes — Ammoniumverbindungen, z. B. Salmiak.

3) Versetzen mit überschüssiger Salpetersäure, Erhitzen, bis vollständige Lösung erfolgt und die Entwicklung rother salpetriger Dämpfe aufgehört hat, dann Versetzen der stark sauren Lösung mit einigen Tropfen salpetersaurer Silberlösung: weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag — Chlorverbindungen (ob flüchtige oder fixe ist durch Versuch 1 und 2 entschieden).

4) Erhitzen in einer kleinen Porzellanschale, die mit einer zweiten gleichgrossen bedeckt ist, bis ein Theil der Säure sich verflüchtigt und an der oberen Schale angesetzt hat. Ist der erkaltete Anflug rothgelb oder roth, so beweist dies Schwefelarsen.

Erkennen lässt sich die arsenige Säure 1) durch folgendes, allen Arsenverbindungen (mit Ausnahme des Schwefelarsens, Operments, Realgars, die indes durch Zusammenreiben mit kohlensaurem Natron, dem etwas Salpeter zugesetzt worden ist, Schmelzen in einem Porzellantiegel, Auflösen in Schwefelsäure und Abdampfen bis zur Entfernung der Salpetersäure eine Flüssigkeit bieten, die ebenfalls zu den Versuchen geeignet ist) charakteristisches Verhalten:

In einer Glasflasche *c*, Fig. 46, mit doppelt durchbohrtem Kork und einer eingesetzten geraden, bis fast zum Flaschenboden reichenden Trichterröhre *d*, und einer zweiten rechtwinklig gebogenen, die unmittelbar unter dem Kork mündet, und an welche horizontal ein weiteres, mit Chlorcalcium gefülltes Glasrohr *b*, das wieder eine starkwandige aber enge, rechtwinklig gebogene, zu einer offenen Spitze ausmündende Röhre *a* trägt, wird metallisches Zink in kleinen Spähnen und etwa 15—20fach verdünnte chemisch reine Schwefelsäure gegossen. Nach einiger Zeit, wenn die Gasentwicklung im Gange und alle im Apparat befindlich gewesene Luft durch *a* entwichen ist, wird das ausströmende Gas bei *a* angezündet. Man hält eine Porzellanschale oder einen Teller dicht über die Flamme, so dass dieselbe ihn bespült, und beobachtet, ob sich an dem kalten Porzellan metallische Flecken ansetzen. Nur wenn man sich überzeugt hat, dass das nicht der Fall ist, kann die Vorrichtung als tauglich, d. h. der Inhalt der Flasche, Zink und

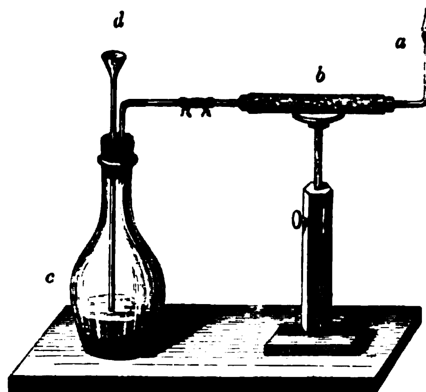


Fig. 46.

wässrige Schwefelsäure, als rein betrachtet werden. In diesem Falle wird eine kleine Spur der für Arsengehalt verdächtigen Substanzen im gelösten Zustande durch das Trichterrohr eingegossen. Das Wasserstoffgas wird arsenhaltig und das Arsen wird durch die abkühlende Wirkung der Porzellanplatte an der letztern als zarter metallischer Anflug niedergeschlagen. (Nur Antimon kann durch ein ähnliches Verhalten trügen; wie dies von Arsen unterschieden werde, siehe Capitel XII.)

Diese Methode rührt von *Marsh* her, der Apparat heisst daher der *Marsh*'sche. Derselbe lässt manche Modificationen zu, mittelst deren ein genaueres Resultat, wie es z. B. bei gerichtlichen Untersuchungen nöthig ist, erzielt werden kann; zu technischen Zwecken kann der beschriebene Apparat nur bei einiger Vorsicht wohl ausreichen. Leicht anzubringen ist indessen folgende Verbesserung: die Winkelröhre, aus deren senkrechtem Theile das Gas ausströmt, wird so gerichtet, dass ihr horizontales Stück etwa 1 Fuss lang ist. Man stellt, um zu prüfen, ob Zink oder Schwefelsäure arsenfrei sind, unter dasselbe, etwa in die Mitte, eine brennende Lampe, wodurch sich bei Arsengehalt der Materialien nach einiger Zeit hinter der erhitzten Stelle ein metallischer Anflug zeigt. Auch nach Beimengung der auf Arsengehalt zu prüfenden Substanz kann man die Erhitzung fortdauern lassen, um den Metallanflug zu weiterer Prüfung im Glasrohr zu sammeln.

Geht die Gasentwicklung sehr langsam vor sich, so lässt sich alles Arsen mittelst einer Flamme fixiren; findet dies nicht statt, so muss man zur vollkommenen Zersetzung des Arsenwasserstoffs mehrere anbringen. In Fällen, wo man bei einer Prüfung alles Arsen an einer Stelle des Rohres zu haben wünscht, kann man sich des folgenden, von *C. Draper* angegebenen Verfahrens bedienen.

Man nimmt ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase, zieht dasselbe in der Mitte etwas aus, dann nimmt man ein gewogenes Bündel von 10 bis 12 Stück reinen Platindrähten und schiebt dasselbe in den ausgezogenen Theil des Rohres, welchen es dicht anfüllen muss. Nachdem man eine genügende Menge Wasserstoffgas entwickelt hat, wird die Stelle des Reductionsrohres, welche zwischen der mit Platindrähten ausgefüllten Verengerung und der rechtwinkligen Biegung liegt (das Rohr ist länger und enger auszuziehen, das eine Ende muss rechtwinklig umgebogen sein und in eine Lösung von Silbernitrat tauchen) durch eine Flamme erhitzt. Hat man sich von der Reinheit der Reagentien vergewissert, so setzt man einen *Bunsen*'schen Brenner unter die mit Platindraht ausgefüllte Verlängerung und bringt die arsenhaltige Flüssigkeit in das Zersetzungsgefäss. Der Platindrahtbündel in Folge der Ablagerung von Arsen wird rauh und krystallinisch, und selbst wenn die arsenhaltige Lösung sehr stark ist und die Entwicklung des Gases sehr rasch vor sich geht, so erfolgt doch die Fällung des Arsens vollständig und die Silberlösung bleibt unverändert. Das Drahtbündel wird nach dem Erkalten aus dem Rohre genommen und

gewogen, wodurch sich die Gewichtsmenge des reducirten Arsens ergiebt.

Um das Drahtbündel vom verbundenen und abgelagerten Arsen zu befreien, braucht man es nur im Sauerstoffstrom in einem offenen Rohre zu erhitzen. Dadurch wird fast alles Arsen bei Dunkelrothgluth als arsenige Säure sich verflüchtigen.

Andere Reactionen auf arsenige Säure sind:

2) Wird die Lösung derselben mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und Schwefelwasserstoff in Gasform oder in wässriger Lösung hinzugebracht, so entsteht ein gelber Niederschlag.

3) Wird der Lösung der arsenigen Säure etwas Ammoniak und dann einige Tropfen Silberlösung zugegeben, so bildet sich eine gelbe Fällung von arsenigsaurem Silberoxyd.

4) Kupfervitriollösung bringt in der mit Ammoniak versetzten arsenigsauren Lösung einen zeisiggrünen Niederschlag hervor.

Gotehouse, um Arsen selbst neben Antimon zu entdecken, operirt folgendermassen:

Zu der in einer langen Glasröhre befindlichen Flüssigkeit wird ein erbsengrosses Stückchen Natronhydrat und ein Zoll langes, $^1/_8$ Zoll breites Stück Aluminium gefügt und die Röhre mit einem mit Silbernitratlösung befeuchteten Stückchen Filtrirpapier bedeckt. Wenn das Natron in der Kälte nicht energisch genug auf das Aluminium einwirkt, erwärmt man gelinde. Wird das Silbernitratpapier nach einiger Zeit gebräunt oder geschwärzt, so ist Arsen zugegen; ist nur Antimon vorhanden, so tritt keine Bräunung oder Schwärzung des Papiers ein.

Durch dieses Verfahren kann nicht blos arsenige, sondern auch Arsensäure eine Entwicklung von Arsenwasserstoff veranlassen.

b) Arsensäure (Arseniksäure). Dieselbe dient im festen Zustande wenig in der Technik, ihre Lösung findet aber Anwendung in der Anilinfarbenindustrie. Sie wird in der Regel als dicklich fliessendes Liquidum verkauft. Da sie aus arseniger Säure dargestellt wird, kann sie solche und die in derselben vorkommenden Unreinigkeiten, sowie Reste des Oxydationsmittels (Chlor und Salpetersäure) enthalten.

Auf Chlorverbindungen und Ammoniumverbindungen wird wie oben bei arseniger Säure sub 2) und 3) angegeben geprüft.

Salpetersäure oder freies Chlor (Königswasser) sind erkennbar durch Zusatz einiger Tropfen Indigolösung und Erwärmen, da durch sie Entfärbung eintritt.

Wird die Arsensäure mit etwas Chlorwasserstoff versetzt und dann Schwefelwasserstoff hinzugebracht, so erfolgt bei Gegenwart von arseniger Säure sofort ein gelber Niederschlag.

Die arsenige Säure lässt sich auch daran erkennen, dass nach Ausfällen der Arsensäure mit Lösung von schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak eine Flüssigkeit bleibt, die übersättigt mit kohlensaurem Na-

tron und mit einer mit Stärkekleister versetzten Iodlösung gemischt, diese entfärbt. Nach vollständiger Ausfällung der Arsensäure mit schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak giebt die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff noch einen gelben Niederschlag.

Die Bestimmung der Säuren des Arsens lässt sich in folgender Weise vornehmen.

a) Freie Arsensäure oder lösliche (alkalische) Salze derselben werden mit Aetzammoniak vermischt, wodurch kein Niederschlag entstehen soll, dann mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia und Salmiak versetzt, etwa 12 Stunden in gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, und nun der Niederschlag auf ein gewogenes Filtrum gebracht, mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber versetzt, kein Opalisiren mehr zeigt, bei 98° im Wasserbade getrocknet und gewogen. Der Niederschlag ($2MgO, NH_4O + AsO_5 + HO$, n. F.: $NH_4MgAsO_4 + \frac{1}{2}H_2O$) enthält 60,51 % As_2O_5.

Die Bestimmung der Arsensäure als arsensaure Ammoniakmagnesia ist keine genaue, indem dieselbe beim Fällen Salze aus den Fällungsflüssigkeiten hartnäckig zurückhält und ein längeres Auswaschen mit Ammoniakwasser unthunlich ist, da 30 C.C. desselben ungefähr 1 Mlgrm. des Niederschlags in Lösung bringen. Ausserdem verliert die Verbindung bei 102° fast alles Wasser und hält bei einer Temperatur etwas unter 100° Krystallwasser zurück, dessen Menge nicht ganz einem Molecül entspricht. Am zweckmässigsten ist es bei der Benutzung dieser Methode die arsensaure Ammoniakmagnesia auf dem Filter in Salpetersäure zu lösen und die in einem Platintiegel abgedampfte Lösung durch Erhitzen in zweibasisch arsensaure Magnesia zu verwandeln und zu wägen.

Eine sich hier anschliessende Methode ist folgende:

Das seines Inhaltes entledigte Filter wird mit einer Lösung von Ammonnitrat getränkt, getrocknet und im Porzellantiegel vorsichtig verbrannt, dazu nach dem Erkalten die arsensaure Ammonmagnesia gegeben und das Ganze mit concentrirter Salpetersäure getränkt. Hierauf wird zur Trockne verdampft und wie vorher angegeben stark erhitzt.

b) Freie arsenige Säure oder lösliche Salze derselben werden durch Zusatz von HCl und chlorsaurem Kali unter Erwärmung in arsensaure Lösungen umgewandelt, und mit diesen verfahren wie bei *a*) Arsensäurebestimmung angegeben ist.

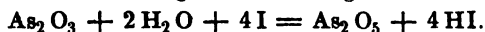
c) Gemische der beiden Säuren oder ihrer löslichen Salze werden zuerst nach *a*) behandelt, dann die Lösung, welche von der arsensauren Ammoniumoxydmagnesia abfiltrirt wurde, nach *b*) in Arsensäure umgewandelt und hiermit nach *a*) verfahren.

d) Nicht in Wasser lösliche Verbindungen der beiden Säuren. Der allgemeinste, für die grosse Mehrzahl der Fälle, d. h. auch

wenn man mit Beimengungen anderer Metalle zu thun hat, sich eignende Weg ist folgender: Man säuert mit Salzsäure an, bringt die Salze in Lösung, und fügt zunächst schwefligsaures Natron zu. Dies darum, weil dadurch arsenige Säure gebildet wird, welche vollkommener als die Arsensäure gefällt werden kann. In die so vorbereitete Lösung wird Schwefelwasserstoff geleitet, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht, dann dieselbe sammt dem Niederschlag in die Wärme gestellt, filtrirt und ausgewaschen. Der Niederschlag kann alle durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle (also die Gruppe II. Capitel III.) enthalten. Der Niederschlag wird mit Schwefelammonium digerirt; es gehen dadurch mehrere der möglicherweise darin enthaltenen Schwefelverbindungen in Lösung (diejenigen der Gruppe II. 1). Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure werden sie aus der Lösung niedergeschlagen, der Niederschlag wieder mit Salpetersalzsäure oxydirt, eingedampft, und mit einem Gemenge aus salpetersaurem und kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen. Die geschmolzene und wieder erkaltete Masse wird mit heissem Wasser behandelt, und es befindet sich in der Lösung arsensaures (möglicherweise neben zinnsaurem) Natron. Hatte die qualitative Analyse der zu untersuchenden Substanz Zinn ergeben, so muss dieses vorerst beseitigt werden, siehe Capitel XII. Es ist aufs Neue mit Salzsäure anzusäuern, schwefligsaures Natron zuzufügen, Schwefelwasserstoff einzuleiten, der Niederschlag zu sammeln und auszuwaschen und zu trocknen. Derselbe wird in eine Röhre gebracht, in deren Mitte sich eine kugelförmige Erweiterung befindet. Ist derselbe genau in die Kugel gefüllt, so wird zunächst abgewogen. Das eine Ende der Kugelröhre wird nun über einer Lampe rechtwinklig gebogen, das gerade Ende mit einem Schwefelwasserstoffgasentwicklungsapparate in Verbindung gesetzt, und das andere in ein Glas, das Aetzammoniak enthält, eingetaucht. Nachdem einige Zeit Schwefelwasserstoff entwickelt und der Apparat damit angefüllt worden, wird die Kugel durch eine untergestellte Weingeistflamme erwärmt; es erfolgt nun die Sublimation von Schwefelarsen, das zum Theil (mit Schwefel) in das Ammoniak streicht, zum Theil in der Glasröhre sich verdichtet. Man schneidet nach Beendigung des Versuches die Glasröhre, d. h. den Theil, welcher das sublimirte Schwefelmetall enthält, ab, und bringt sie in verdünnte Aetzkalilösung, welche das Schwefelarsen beim Erwärmen auflöst. Das Glas wird abgespült und die kalihaltige Lösung mit der ammoniakalischen vereinigt, man fügt ihnen sorgfältig Salzsäure und in kleinen Portionen chlorsaures Kali zu, bis das Arsen sämmtlich oxydirt ist; von dem etwa noch in der Flüssigkeit ungelöst bleibenden, an seiner Farbe erkennbaren Schwefel wird, nachdem die freie Säure grösstentheils verdampft ist, abfiltrirt, und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Es wird eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia, der Salmiak beigemischt ist, zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; die Flüssigkeit wird stehen gelassen, nicht erwärmt filtrirt, und mit dem Niederschlage nach *a*) verfahren.

Eine für die Praxis vortheilhaft titrir-analytische Methode der Arsenbestimmung beruht auf dem Umstande, dass arsenige Säure in alkalischer Lösung durch Iod in Arsensäure übergeführt wird. Hat man Arsensäure oder ein Arseniat, so reducire man mit schwefliger Säure oder Natriumsulfit unter Zusatz von Salzsäure, digerire mehrere Stunden und erwärme zuletzt, ohne zu kochen, um Verflüchtigung von Arsentrichlorid vorzubeugen, bis aller Geruch verschwunden ist; alles Arsen ist dann als Trichlorid in Lösung. — Mit Natriumcarbonat wird die zu prüfende Flüssigkeit alkalisch gemacht und, unter Zusatz von Stärke, Normal-Iodlösung hinzugeträufelt, bis die blaue Farbe der Iodstärke nicht mehr verschwindet. Kein Iod wird mehr gebunden werden können, mithin muss alle arsenige Säure in Arsensäure übergegangen sein.

Der Process ist durch folgende Gleichung ersichtlich:



$$As_2O_3 + 2H_2O + 4I = As_2O_5 + 4HI.$$

1 C.C. Normal-Iodlösung entspricht:

0,0375 Grm. As
0,0495 - As_2O_3
0,0575 - As_2O_5.

§ 30. **Phosphorsäure**, wenig in technischer Anwendung, kommt im flüssigen Zustande und als feste glasartige Masse vor.

Sie soll farblos und *geruchlos* sein, namentlich nicht Phosphorgeruch zeigen, der zuweilen von phosphoriger Säure herrührt; und soll sich in Wasser ohne Rückstand lösen lassen.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Zusatz von Chlorbarium und etwas Salpetersäure: weisser Niederschlag, auch nach stärkerer Verdünnung nicht verschwindend — *Schwefelsäure*.

2) Zusatz von etwas Indigolösung und Erwärmen: Entfärbung — *Salpetersäure*.

3) Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die verdünnte Säure, Bedecken des Glases und Stehenlassen: gelber Niederschlag — *arsenige Säure* oder *Arsensäure*.

Da die Reduction von Arsensäure durch Schwefelwasserstoff längere Zeit in Anspruch nimmt, so thut man gut, wenn nach einiger Zeit das Reagens keinen gelben Niederschlag verursacht hat, eine andere Portion von der zu prüfenden Phosphorsäurelösung zuerst mit schwefliger Säure zu versetzen, eine Zeitlang zu erwärmen und endlich zu kochen, um den Ueberschuss von schwefliger Säure zu verjagen. Die Arsensäure wird auf diese Weise schnell zu arseniger Säure reducirt und der Schwefelwasserstoff bringt dann sogleich den gelben Niederschlag von Schwefelarsen hervor, wenn überhaupt die Phosphorsäure mit Arsensäure verunreinigt war.

4) Braune Färbung durch das gleiche Reagens — Blei (beide Niederschläge weiter zu prüfen).

5) Zusatz von Ammoniak: weisser Niederschlag — Bittererde oder Kalkerde (näher zu untersuchen).

6) Versetzen mit reiner Salpetersäure und Zugiessen einiger Tropfen salpetersaurer Silberlösung: weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag — Salzsäure.

7) Uebersättigen mit Aetznatron und Erwärmen in einem Kochgläschen: die Dämpfe bräunen Curcumapapier und erzeugen weissliche Nebel an einem nahegebrachten mit Salzsäure befeuchteten Glasstab — Ammoniak.

Erkennen lässt sich die Phosphorsäure durch Versetzen eines ihrer löslichen Salze (die freie kann mit Ammoniak gesättigt werden) mit schwefelsaurer Bittererde, die mit Salmiaklösung und etwas Ammoniak gemischt ist; es bildet sich ein weisser körniger Niederschlag ($Mg . NH_4 . PO_4 + 6 H_2O$). Wird ein phosphorsaures Salz in Lösung mit etwas Salzsäure, dann mit essigsaurem Natron und zuletzt mit Eisenchloridlösung versetzt und erhitzt, so erzeugt sich ein weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, wenn das phosphorsaure Salz im Ueberschuss war: bei Ueberschuss von Eisenchlorid wird dieser Niederschlag durch ebenfalls niedergeschlagenes Eisenoxydhydrat rothbraun gefärbt. Wird einem löslichen phosphorsauren Salz molybdänsaures Ammoniak, dann überschüssige Salpetersäure zugesetzt und erwärmt, so erfolgt ein gelber Niederschlag. Es ist zu rathen, vor allen diesen Reactionen sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die sauer gemachte Lösung zu überzeugen, ob Arsen vorhanden ist, da Arsensäure gegen die genannten Reagentien sich wie Phosphorsäure verhält.

Die Bestimmung der Phosphorsäure hat keine Schwierigkeit, wenn man es mit freier dreibasischer Phosphorsäure oder einem phosphorsauren Alkali zu thun hat. Sie erfolgt, wie unten angegeben ist, durch Fällung mit schwefelsaurer Bittererde und Ammoniak. Dagegen ist die Trennung derselben von vielen Basen, mit welchen sie natürlich verbunden vorkommt, nicht ganz einfach. Ein Weg, der sich für alle phosphorsauren Salze mit Ausnahme der phosphorsauren Thonerde einschlagen lässt, ist folgender. Man löst die Verbindung in Salpetersäure, setzt der Lösung überschüssige Salpetersäure und reines metallisches Quecksilber, von letzterem so viel zu, dass ein Theil desselben ungelöst bleibt. Das Ganze dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne ein; riecht die trockne Masse noch nach Salpetersäure, so wird sie nochmals mit Wasser übergossen und auf dem Wasserbade eingetrocknet. Die ganze trockne Masse übergiesst man mit heissem Wasser, bringt das Ungelöste auf ein nicht zu grosses Filter und wäscht mit Wasser aus, bis die abtropfende Flüssigkeit, auf einem Platinblech stark erhitzt, keinen Rückstand mehr lässt. Im Filtrat finden sich alle mit der Phosphorsäure verbunden gewesene Basen,

höchstens kann etwas Eisenoxyd im ungelösten Theile geblieben sein. Dieser enthält metallisches Quecksilber, (basisch) salpetersaures Quecksilberoxydul und phosphorsaures Quecksilberoxydul. Das Filter sammt dem Niederschlag wird gut getrocknet, dann in einem Platintiegel ein Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron (44 % kohlensaures Natron haltend) gebracht, in die Mitte eines Theils des Salzgemisches der getrocknete Niederschlag sammt dem Filter gelegt und mit dem Reste des Salzgemisches überschüttet, und das Ganze nun gelinde erhitzt, so dass die flüchtigen Stoffe (Quecksilber und Quecksilberoxyd) sich ohne zu starkes Aufschäumen verflüchtigen können; dies soll ohne Schmelzung des Salzgemisches geschehen. Zuletzt soll eine starke Hitze gegeben werden. Die erkaltete Masse wird in heissem Wasser gelöst (war Eisenoxyd in der Verbindung, so bleibt dieses phosphorsäurefrei zurück) und im Filtrat, das gewöhnlich phosphorsaures Alkali ist, die Phosphorsäure bestimmt. Es erfolgt die Bestimmung in dieser Flüssigkeit, wie sie auch in der Lösung freier Phosphorsäure oder eines dreibasischen phosphorsauren Alkalis zu geschehen hat, indem man sie, falls sie alkalisch reagirte, mit Salzsäure ansäuert und ihr ein klares Gemisch der Lösungen von schwefelsaurer Magnesia mit Salmiak und Aetzammoniak zufügt, und sie zuletzt noch mit freiem Ammoniak versetzt, das Ganze einige Stunden stehen lässt, filtrirt und mit ammoniakhaltigem Wasser auswäscht, den Niederschlag trocknet und glüht. Er hat die Zusammensetzung: ($Mg_2 P_2 O_7$) und enthält 36,03 % Magnesia und 63,97 Phosphorsäure (siehe auch Capitel VIII. Bestimmung der Bittererde).

Eine andere Methode zur Fällung der Phosphorsäure, namentlich zu empfehlen, wenn saure Lösungen vorliegen, ist folgende. Man setzt zur sauren Flüssigkeit das gleiche Volumen einer Lösung salpetersauren Ammons (in 5 C.C. etwa 1 Grm. des Salzes enthaltend), erwärmt auf 50° C. und fügt von der nach Cap. II. § 10. 50) bereiteten Lösung molybdänsauren Ammons zu. War die Flüssigkeit mit Salpetersäure sehr stark angesäuert, so neutralisirt man mit Ammoniak und säuert mit Salpetersäure schwach an. Es braucht dann keine oder nur wenig Ammonnitratlösung hinzugesetzt zu werden.

(Letztere begünstigt nämlich die Bildung des Niederschlages sehr, und es ist ein Zusatz von salpetersaurem Ammon namentlich dann zu empfehlen, wenn Salze zugegen sind, welche die gegentheilige Wirkung ausüben, wie z. B. schwefelsaure und salpetersaure Alkalien.) Der, nach *Richters* bei einem Phosphorsäuregehalt von nur $^1/_{50000}$ der ursprünglichen Salze, fast augenblicklich sich ausscheidende Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon $(Mo\,O_3)_{10} P\,O_4 (N\,H_4)_3$ wird auf ein Filter gebracht, und mit einer schwach angesäuerten Lösung von salpetersaurem Ammon, welche noch etwas Molybdänflüssigkeit enthält, ausgewaschen.

Der Niederschlag wird auf dem Filter in Ammoniak gelöst und in der Lösung die Phosphorsäure nach oben gemachten Angaben als phos-

phorsaure Ammonmagnesia gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in Gegenwart grösserer Mengen Eisenoxyds und alkalischer Erden, wie z. B. bei Bodenanalysen vorkommt, ist Capitel XVII. genau beschrieben; dieselbe lässt sich auch auf andere Fälle anwenden.

Aus ihrer Verbindung mit Thonerde wird die Phosphorsäure am besten geschieden durch Auflösen in Salzsäure, Versetzen mit so viel Weinsäure, dass durch Ammoniak kein Niederschlag entsteht und Zumischen von schwefelsaurer Magnesia und Salmiaklösung. Der Niederschlag wird behandelt und die Phosphorsäure berechnet wie oben angegeben.

Titrimetrisch lässt sich die freie Phosphorsäure bestimmen, indem man derselben im verdünnten Zustande soviel Normal-Natronlauge zusetzt, dass sich Na_3PO_4 bilden kann und alsdann Chlorbarium zufügt, wodurch sämmtliche Phosphorsäure als $Ba_3(PO_4)_2$ gefällt wird. Alsdann wird mit Säure das überschüssige Alkali zurücktitrirt und aus der verbrauchten Menge desselben die Phosphorsäure berechnet.

§ 31. **Kohlensäure.**

Die Kohlensäure als gasförmiger Körper kann nicht Waare sein: von Verunreinigung oder Verfälschungen wie bei andern Säuren ist bei ihr nicht die Rede. Dagegen spielt sie in technisch gebrauchten Natur- und chemisch dargestellten Producten eine so wichtige Rolle, dass die Angabe der Mittel und Wege zu ihrer Nachweisung und Bestimmung hier nicht umgangen werden darf.

Erkennen lässt sie sich, wenn sie frei gasförmig oder nur an Wasser gebunden vorkommt, daran, dass Kalkwasser, was man in einer Flasche damit schüttelt, stark getrübt wird. Das nämliche geschieht mit einer Lösung von Bleizucker. Wird zu der Trübung, die in Kalkwasser hervorgebracht worden, ein Ueberschuss von Kohlensäure, durch Einleiten gasförmiger, oder durch Schütteln mit kohlensaurem Wasser hinzugefügt, so wird die Flüssigkeit wieder klar. Aetzkali nimmt die freie Kohlensäure begierig auf. Ein glimmender Spahn in eine Schicht Kohlensäure gehalten erlischt; sie riecht stechend und wirkt eingeathmet erstickend.

Lösungen neutraler kohlensaurer Salze trüben die meisten Lösungen der alkalischen Erdsalze, der Erdsalze und schwermetallischen Salze. Es sind vorzugsweise die kohlensauren Alkalien löslich, Baryt- und Kalksalze geben damit weisse körnige Niederschläge, die unter Aufbrausen beim Uebergiessen mit Salzsäure die Kohlensäure wieder abgeben.

Lösungen doppeltkohlensaurer Salze bringen sogleich mit Quecksilberchlorid keinen, nach und nach einen weissen (nicht ziegelrothen wie

einfach kohlensaure Alkalien) Niederschlag hervor, in schwefelsaurer Bittererde erzeugen sie keine Fällung.

Alle kohlensauren Salze, gelöste und unlösliche, werden von stärkern Säuren unter Aufbrausen zerlegt. Das entweichende Gas ist farblos und hat einen leicht stechenden Geruch. In Kalkwasser oder eine Mischung von Chlorbarium und Aetzammoniak geleitet erzeugt es (oft erst nach dem Erwärmen) einen weissen Niederschlag, ebenso in einer Bleizuckerlösung (nicht bräunlich — Schwefelwasserstoff). Diese Niederschläge sind in verdünnter Salpetersäure unter Aufbrausen löslich.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht häufig durch den Gewichtsverlust, den ihre Verbindungen beim Uebergiessen mit andern

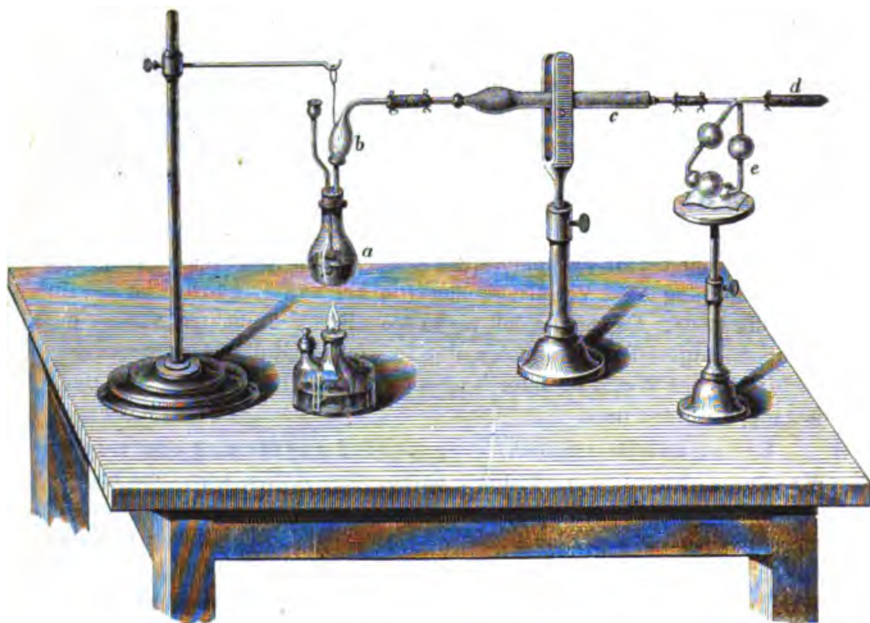


Fig. 47.

Säuren erleiden. Es ist jedoch nöthig, dass bei einer derartigen Bestimmung gesorgt werde, dass nicht auch Feuchtigkeit mit dem kohlensauren Gase entweiche. Ein Beispiel einer solchen Bestimmung ist die des Kohlensäuregehaltes von gebrannten und ungebrannten Kalken. Es kann hinsichtlich des Apparates und der Art und Weise seiner Handhabung, die sich auf jede kohlensaure Verbindung anwenden lässt, dorthin (Capitel VIII.) verwiesen werden. Sehr genaue Resultate lässt dies Verfahren nicht immer erwarten, indem der Apparat etwas schwer ist und leicht Verluste erfolgen können.

H. Kolbe hat eine Methode bekannt gemacht, die schärfere Resultate sichert. Es ist *a* Fig. 47 ein Fläschchen von etwa 100 C.C. Inhalt,

verschliessbar mit doppelt durchbohrtem Kautschukpfropf. Die durch denselben gesteckte Trichterröhre ist unter dem Pfropf etwas verengt und am Ende etwas aufwärts gebogen, oder sie ist gerade und spitz ausgezogen und mündet nahe über dem Boden des Fläschchens. Bei dem Versuche wird, wenn man mit löslichen, oder in Stücken anwendbaren leicht zersetzbaren Kohlensäureverbindungen zu thun hat, auf den Boden des Glases so viel Quecksilber gegossen, dass die Spitze der Röhre eintaucht. Man füllt in das Glas die Substanz, zieht durch Ansaugen bei *d*, das zu diesem Ende mit einem Kautschukrohrstück überzogen ist, Wasser aus der Trichterröhre nach, füllt diese sodann mit Säure und zieht dieselbe in gleicher Weise nach. Substanzen in Pulverform lassen sich nicht auf diese Weise behandeln, da es leicht geschieht, dass das Quecksilber etwas davon einschliesst. Man wählt dann die unten aufwärts gebogene Trichterröhre, giesst auf die in die Flasche gebrachte Substanz durch den Trichter Wasser und Säure und lässt dann in den Trichter einen Quecksibertropfen fallen, der in der aufgebogenen Stelle oder über derselben stecken bleibt und Abschluss gegen aussen sichert. Hört die Gasentwicklung auf, so füllt man Säure in den Trichter, saugt sie bei *d* sammt dem Quecksilbertropfen in die Flasche *a* und fügt ein neues Tröpfchen Quecksilber ein. In beiden Modificationen des Verfahrens wird zuletzt, wenn die Kohlensäureentwicklung nachlässt, bis zum Kochen erhitzt. Die Erfahrung zeigt, dass dadurch keine Wasserdämpfe das Gewicht der Kohlensäure vermehren. *c* ist ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr, das alles Wasser (selbst Salzsäuredämpfe, wenn HCl zur Zerlegung angewandt wurde) zurückhält. Die Kohlensäure tritt in den Kaliapparat *e* und wird da, auch wenn sie sich etwas rascher entwickelt, als bei der Elementaranalyse gewöhnlich geschieht, vollständig absorbirt; gut ist, wenn zu Anfang bei noch zum Theil mit Luft gefülltem Apparate die Kohlensäure sich langsamer entwickelt.

Fresenius schaltet hinter den mit einer Sicherheitsröhre versehenen Entwicklungskolben von 200—300 C.C. Inhalt drei U-Rohre von 17 Cm. Länge und 16 Mm. Weite ein, von denen die erste nur im untern Theile, die zweite aber ganz mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die dritte Röhre ist mit Bimsteinstücken gefüllt, die vorher mit Kupfervitriollösung getränkt und dann getrocknet wurden, sie dient zur Absorption der etwa mit übergegangenen Salzsäure. Nach diesen drei Rohren folgt nochmals ein U-Rohr mit Chlorcalcium gefüllt, und hierauf die für die Absorption der Kohlensäure bestimmten zwei U-Rohre, welche 12 Cm. lang und 12 Mm. weit, und mit Natronkalk und an den äussersten Enden mit Chlorcalciumstücken gefüllt sind. Die Benutzung des Apparates ist ohne weitere Beschreibung verständlich.

Classen hat diesen etwas compendiösen Apparat wesentlich vereinfacht durch Anbringen eines Condensators, welcher den Wasserdampf und die mit übergehende Salzsäure beseitigt. Der Condensator, ein aufrechtstehender Liebig'scher Kühler, dessen Kühlrohr 3 Cm. weit und

24 Cm. lang ist, und an beiden Enden ca. 7 Mm. weite Röhren angeschmolzen erhält, steht durch den Kork unmittelbar auf dem Entwicklungskolben und ist mit dem oberen Ende durch einen Kautschukschlauch mit einer einzigen U-Röhre verbunden, die mit Schwefelsäure getränkte Glasperlen enthält. Unmittelbar hinter derselben folgen zwei U-Röhren mit Natronkalk gefüllt zur Absorption der Kohlensäure.

Eine etwas abweichende Bestimmungsmethode, von *Fr. Mohr* empfohlen, ist die folgende, welche sich auf alle kohlensauren Salze und mit geringer Modification auf Flüssigkeiten, die freie Kohlensäure gelöst enthalten, anwenden lässt. Fig. 48 stellt den dazu gebrauchten

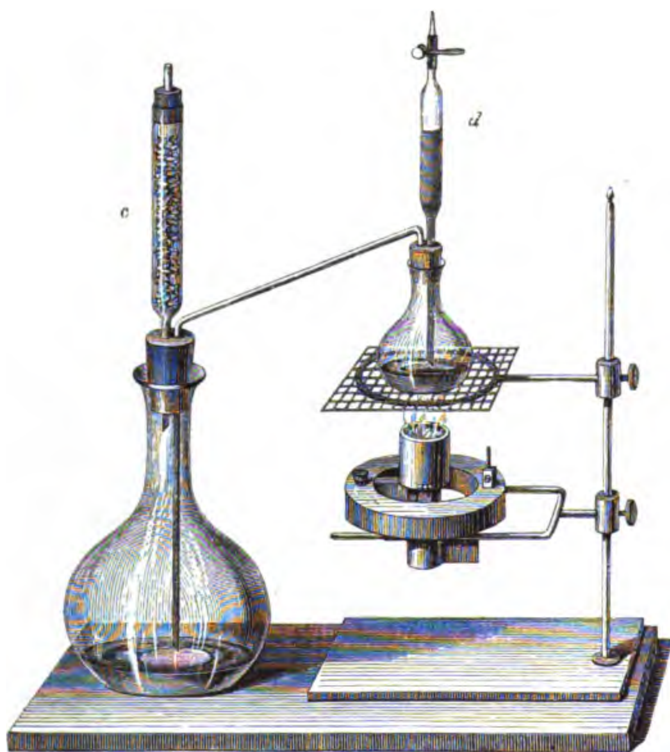


Fig. 48.

Apparat dar. Die kleine Flasche ist für Aufnahme der kohlensäurehaltigen Verbindung bestimmt, der Kork derselben ist doppelt durchhohrt, *d* ist eine Pipette, oben mit einem starken Quetschhahn versehen. Diese Pipette wird mit Salzsäure gefüllt und der Hahn fest geschlossen. Der Kork der grössern Flasche ist ebenfalls doppelt durchbohrt, *c* ist ein oben mit Kork und Röhrchen versehenes weiteres Rohr, das mit nicht zu feinen Glassplittern gefüllt ist. Nach Wegnahme des obern Korkes wird durch

diese Glassplitter hindurch in die grössere Flasche Aetzammoniak gegossen, und zwar so viel, dass nach der vollständigen Zusammenstellung des Apparates die Gasentwicklungsröhre, welche beide Flaschen verbindet, beinahe bis zur Flüssigkeitsoberfläche reicht. Es bleibt etwas Ammoniak an den Glassplittern hängen. Ist die grosse Flasche und das Aufsatzröhrchen in dieser Weise hergerichtet, so wird die abgewogene zu untersuchende Substanz mit einigen Lothen Wasser in die kleinere Flasche gebracht, die Pipette aufgesetzt und der befeuchtete Kork fest eingefügt. Man lässt durch kurzes Oeffnen des Quetschhahns etwas Salzsäure zu der kohlensauren Verbindung laufen (handelt es sich um Austreibung freier Kohlensäure oder der sogenannten halbgebundenen, z. B in Wassern, so geschieht dies nur durch längeres Kochen ohne Zusatz einer stärkeren Säure), entwickelt allmählich die Kohlensäure, die in die grosse Flasche übertritt und dort absorbirt wird und fährt so lange fort, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört. In der kleinen Flasche befindet sich neben der der Untersuchung unterworfenen Substanz etwas Lacmustinctur, an deren Röthung man, falls die kohlensaure Verbindung eine alkalische ist, erkennt, ob hinlänglich Salzsäure zugesetzt worden. Man bringt zuletzt die Flüssigkeit in der kleinern Flasche zum Kochen, so dass man der völligen Austreibung der Kohlensäure ganz sicher ist. Gut ist es, das Ammoniak in der grossen Flasche etwas warm zu halten, damit sein Gas den Raum der Flasche erfülle und die Kohlensäure um so leichter absorbire. Man spült nach der Beendigung der Zersetzung das Ammoniak aus der Röhre mit Wasser sorgfältig in die grosse Flasche hinab und giesst zu der Flüssigkeit Chlorcalciumlösung, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, lässt absetzen, hebt das Klare über dem Niederschlag ab, übergiesst ihn mit heissem destillirtem Wasser, verschliesst die Flasche nochmals und lässt wieder absetzen. Man hebt nochmals die klare Flüssigkeit ab und bringt nun den Niederschlag möglichst schnell auf das Filter und wäscht ihn mit warmem destillirtem Wasser aus. Er kann dann getrocknet geglüht und sein Gewicht bestimmt werden, wie Capitel VIII. bei Kalkerdebestimmung angegeben ist.

Auch könnte man ihn noch feucht in eine Flasche bringen, Wasser und überschüssige gemessene Normalsalpetersäure hinzubringen und die überschüssige freie Salpetersäure mit Natron zurücktitriren, wie bei Acidimetrie am Schlusse dieses Capitels angegeben ist. Einem jeden Cubikcentimeter verbrauchter Normalsalpetersäure entspricht 0,028 Gramm Kalk oder 0,050 kohlensaurer Kalk oder 0,022 Kohlensäure.

In einigen Fällen, wo der Gehalt an Kohlensäure durch Austreiben derselben, also durch Gewichtsverlust bestimmt werden soll, kann man sich mit Vortheil des folgenden Apparates, Fig. 49, bedienen. Derselbe ist leicht und lässt sich mit seiner ganzen Beschickung auf einer selbst feinen Waage genau abwiegen.

In die untere Abtheilung *a* schüttet man durch die Oeffnnng *c* (nach-

dem der Kork mit der durch denselben gehenden Röhre *de* entfernt worden war) die exact abgewogene, fein gepulverte Substanz; hierauf eine gewisse Menge Wasser. Der Kork mit der Röhre *d e* wird nachher wieder luftdicht eingesetzt.

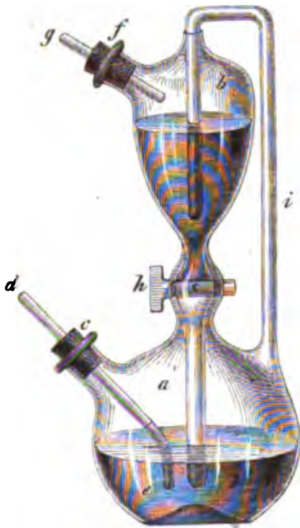


Fig. 49.

Die obere Abtheilung *b* wird zu $^3/_4$ bis $^4/_5$ mit concentrirter Schwefelsäure durch die Oeffnung *f* gefüllt, wobei der Glashahn *h* so gestellt sein muss, dass die Säure abgesperrt ist. Hierauf wird in *f* der Kork mit der an beiden Enden offenen Röhre wieder eingesetzt.

In diesem Zustande wird der Apparat gewogen. Mittelst einer Wachskugel oder auch durch einen kleinen Kautschukschlauch, dessen Ende zugeklemmt ist) wird die Oeffnung *d* hermetisch verschlossen und nun durch allmähliches Drehen des Hahnes *h* sehr langsam, ungefähr $^1/_4$—$^1/_3$ der Schwefelsäure, von *b* nach *a* fliessen gelassen. Es findet Zersetzung der kohlensauren Salze statt, welche man durch behutsames Schütteln des Apparates befördert. Die Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen; es muss selbstverständlich der Zufluss von Schwefelsäure so geregelt werden, dass das Aufbrausen in keinem Momente ein heftiges sei. Die Kohlensäure hat keinen andern Ausweg, als durch die Röhre *i* nach *b*, wo sie durch die Schwefelsäure streichen muss, um endlich durch *g* in die Luft zu entweichen, nachdem sie der concentrirten Schwefelsäure ihre Feuchtigkeit abgegeben hat.

Findet kein Aufbrausen mehr statt und ist die Mischung in *a* stark sauer geworden (was leicht zu erkennen ist, wenn das Wasser durch 1 oder 2 Tropfen Lacmustinctur blau gefärbt worden war), so erhitzt man die Abtheilung *a* beinahe bis zum Kochen; zu gleicher Zeit wird die Oeffnung *d* frei gemacht (durch Entfernen des Wachskügelchens oder des Kautschukschlauchs) und bei *g* angesaugt. Die äussere Luft tritt nun durch die Röhre *de* in den Apparat ein, verdrängt die Kohlensäure sowohl aus der Flüssigkeit als aus dem ganzen Apparate und nach wenigen Minuten ist derselbe nur noch mit Luft gefüllt.

Da die Luft, ebensowohl wie die Kohlensäure, durch die concentrirte Schwefelsäure in *b* streichen muss, so geht keine Feuchtigkeit verloren. Nach völligem Erkalten wird der Apparat wieder gewogen und der nun constatirte Gewichtsverlust entspricht dem Gewichte der entwichenen Kohlensäure.

Da Salzsäure im Allgemeinen die kohlensauren Salze leichter zersetzt als Schwefelsäure (besonders wenn man mit kohlensauren Erden zu thun hat, deren Sulfate wenig löslich in Wasser sind, so hat *Geissler* den beschriebenen Apparat etwas complicirter gemacht, um die gleichzeitige Anwendung von Salzsäure, zur Zersetzung, und von concentrirter Schwefelsäure zum Trocknen der Gase zu ermöglichen. Die Abänderung besteht darin, dass das Rohr *i* nicht in *b*, sondern in einen zweiten Behälter, ganz ähnlich der Abtheilung *b*, einmündet, nur mit dem Unterschiede, dass dieser zweite Behälter, welcher die Schwefelsäure enthält, mit *a* keine Hahncommunication hat. In *b* wird die Salzsäure angebracht und im Uebrigen wie oben verfahren.



Fig. 50.

Einen einfacheren Apparat, den jeder Chemiker selbst construiren kann, hat *Weiler* angegeben, Fig. 50. Er besteht aus dem Kölbchen *A* zur Aufnahme des Carbonats, dem Salzsäuregefäss *C*, dem Chlorcalciumrohr *B* und den Luftröhren *l* und *l'*. Der Apparat wird aufgehängt, ist daher mit der Schleife *h* versehen.

Statt durch concentrirte Schwefelsäure wird die Austrocknung der Gase durch das geschmolzene Chlorcalcium bewirkt. Wird am Luftrohr *l* angesaugt, so geht die Salzsäure aus *C* nach *A* über, u. s. w.

Die Bestimmung der Kohlensäure (des Kohlenstoffs) in organischen Substanzen siehe Capitel XIX.

§ 32. **Kieselsäure** (Kieselerde), n. F.: SiO_2, ist Bestandtheil mancher technischen Producte und es kann ihre Erkennung und Bestimmung in solchen, wie die Reinheit derselben, wenn sie als Rohmaterial gebraucht werden soll (Glas, Smalte, Glasuren, Wasserglas etc.) in Frage kommen. Sie findet sich theils krystallisirt (z. B. Bergkrystall, Amethyst etc.), theils amorph (z. B. Opal) und erstere gemengt mit letzterer in einigen Mineralien, sowie im sogenannten Kieselsand, Quarzsand.

Beide Modificationen der Kieselsäure und zwar die amorphe leichter als die krystallinische, sind in Lösungen ätzender oder kohlensaurer freier Alkalien beim Kochen löslich, nicht aber in Säuren, mit Ausnahme der Flusssäure. Mit Wasser bildet sie ein Hydrat, das in vielem Wasser und in stärkeren Mineralsäuren löslich ist, seine Löslichkeit aber nach dem Trocknen verliert. Mit Ausnahme einiger alkalischen Salze mit vorwiegender Basis sind die kieselsauren Salze in Wasser unlöslich. Die Lösungen kieselsaurer Alkalien werden durch Kalkwasser oder Barytwasser,

sowie durch Kalk- und Barytsalzlösungen gefällt. Der Niederschlag löst sich in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure auf. Wird eine dieser Säuren zur Lösung des kieselsauren Alkali gesetzt, so wird Kieselgallerte gefällt, im Fall die Lösung concentrirt war, aus verdünnten Lösungen kann die Kieselsäure in die salzsaure oder salpetersaure Lösung übergehen, und wird erst nach einiger Concentration ausgeschieden.

Die meisten kieselsauren Salze sind weder in Wasser noch in Mineralsäuren löslich (mit Ausnahme der Flusssäure); löslich sind z. B. die sogenannten Zeolithe, einige kieselsaure alkalische Erden, Schlacken, wenn sie sehr fein gerieben der Einwirkung concentrirter Salzsäure dargeboten werden. Schwefelsäure wirkt zuweilen kräftiger als Salzsäure, sie wird aber bei kalk- und barythaltigen Verbindungen wegen der schwer- oder unlöslichen Salze, die sie mit diesen Basen bildet, gern vermieden, Salzsäure wird aus gleichem Grunde bei Bleisilicaten durch Salpetersäure ersetzt.

Die in Säuren unlöslichen Silicate müssen aufgeschlossen werden. Man mengt das sehr feine Pulver derselben mit einem Gemische von 2 Theilen kohlensaurem Kali und ungefähr $1^1/_2$ Theil entwässertem kohlensaurem Natron in einem Platintiegel und schmilzt, bis die Masse ruhig fliesst. Man löst in Wasser unter Salzsäurezusatz. Es löst sich Alles, mit Ausnahme flockig erscheinender Kieselsäure, wenn nicht ein Theil des Silicates unaufgeschlossen blieb, was sich als rauhes hartes Pulver beim Berühren mit einem Glasstab knirschend am Boden der Lösung ausscheidet. Man dampft auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockne ab, übergiesst den Rückstand aufs Neue mit Wasser und etwas Salzsäure, erwärmt und filtrirt. Auf dem Filtrum befindet sich die ausgeschiedene Kieselsäure, welche ausgewaschen, getrocknet und geglüht wird. Wäre die Aufschliessung nicht vollständig erfolgt, so wird der Filterrückstand, der neben der ausgeschiedenen Kieselsäure auch noch unzersetztes Silicat enthält, in einer Platinschale in eine Lösung von kohlensaurem Kali eingetragen und längere Zeit gekocht. Es bleibt das Silicat ungelöst und kann durch Filtration getrennt werden, während die Kieselsäure im Alkali gelöst ist und durch Salzsäurezusatz, Abdampfen zur Trockne und Wiederaufnehmen in angesäuertem Wasser abgeschieden werden kann.

Erkennen lässt sich die Kieselsäure nächst dem obigen Verhalten durch folgende Mittel. Sie giebt mit Soda oder Borax am Draht vor das Löthrohr gebracht, klare Perlen; in Phosphorsalz bleibt ein Skelet derselben ungelöst. Sie löst sich völlig in Flusssäure und beim Verdampfen der Lösung bleibt kein Rückstand, wenn die Flusssäure reichlich genug vorhanden war.

Die Bestimmung der Kieselsäure erfolgt:

a) In Verbindungen, die in Wasser löslich sind (Wasserglas) und in solchen, die sich in Säure lösen lassen. Man pulvert möglichst fein,

trocknet bei 100⁰ C., wägt ab, bringt das Pulver in eine Platinschale mit wenig Wasser zusammen und übergiesst mit Salzsäure (oder Blei- und Silberverbindungen mit Salpetersäure) und rührt unter Erwärmen auf einem Sandbade, das nicht bis zum Kochen gehen darf, um, bis man mit dem Stabe keine harten rauhen Theilchen mehr bemerkt, ersetzt, wenn es nöthig erscheint, die Salzsäure und bringt, sobald man die Zersetzung vollkommen glaubt, bei sehr gelinder Wärme zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit etwas Salzsäure und dann mit Wasser, erwärmt und filtrirt, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit heissem Wasser aus, trocknet gut und glüht ihn.

b) In Verbindungen, die in Säuren unlöslich sind.

α) Man schliesst mit Alkalien auf. Dies Verfahren ist da am besten angewendet, wo es sich nur um Bestimmung der Kieselsäure handelt und nicht etwa die Basen, die mit ihr verbunden waren, auch zu bestimmen sind, oder wo man sich überzeugt hat, dass unter diesen Basen nicht die zur Aufschliessung dienlichen Alkalien enthalten sind.

Man mengt das sehr feine getrocknete und gewogene Pulver mit dem vierfachen Gewicht eines Gemenges aus kohlensaurem Kali und Natron (im Verhältniss wie oben bei den Eigenschaften der Kieselsäure angegeben ist) in einem Platintiegel, der vom Ganzen nur halbvoll werden soll, mit einem Glasstab unter Vermeidung jeden Verlustes, erhitzt auf einer gut ziehenden Weingeistlampe, auf einer Gasflamme oder auf einem kleinen Gebläse (Glasblasetisch) zuerst langsam, dann stark bis zum ruhigen Schmelzen der Masse ohne Blasenwerfen. Den wieder erkalteten Tiegel legt man in ein Becherglas, übergiesst ihn mit Wasser und etwas Salzsäure, bedeckt das Glas und digerirt in mässiger Wärme, bis der Tiegelinhalt gänzlich zersetzt oder gelöst ist. Den Tiegel nimmt man heraus, spült ihn in die Flüssigkeit rein ab und verdampft letztere langsam in einer Platinschale und verfährt damit ganz wie oben unter *a*) angegeben ist. Wäre etwas unaufgeschlossen geblieben, was man in dem Becherglase sehen und durch Berühren mit dem Glasstabe erkennen kann, so ist eine zweite Aufschliessung zu machen. Es fällt das Resultat viel weniger genau aus, wenn man das Gemenge von Kieselsäure und Silicat durch Kochen mit kohlensaurem Alkali (siehe oben: Nachweisung der Kieselsäure) trennt und letzteres seinem Gewichte nach bestimmt und von der Summe der Gewichte des Gemenges abzieht.

β) In Verbindungen, die in Säuren unlöslich, und worin alkalische Basen zu bestimmen sind. Man verfährt, um die Kieselsäure zu bestimmen, wie in *b*) α) angegeben. Daneben aber wird eine andere abgewogene Quantität der Substanz zur Bestimmung der Basen in folgender Weise behandelt. Dieselbe wird einer Platinschale in dünner Schicht ausgebreitet und mit etwas verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, so dass sie breiartig wird. Das Schälchen stellt man auf einem Dreifuss in eine etwas weitere Bleibüchse, auf deren Boden Flussspathpulver, ober besser Kryolithpulver

mit Schwefelsäure zu einer dicklichen halbflüssigen Masse angerührt ist und bedeckt mit einem gut schliessenden Bleideckel, stellt den Apparat unter eine gut ziehende Capelle oder im Freien auf ein mässig erwärmtes Sandbad und lässt 2—3 Stunden stehen. Die Flusssäuredämpfe können in dieser Zeit die vollständige Aufschliessung der Substanz bewirken, besonders, wenn von Zeit zu Zeit die Masse vorsichtig mit einem etwas langen Platindraht umgerührt worden war. (Man beachte, dass die Flusssäure nicht eingeathmet werden darf und dass ihre Dämpfe selbst auf empfindlicheren Hauttheilen der Hand nachtheilig wirken können.) Zu der aufgeschlossenen Substanz giesst man langsam Schwefelsäure bis zu schwachem Ueberschusse zu und verdunstet auf einem Sandbade die überschüssige Schwefelsäure bis auf nur geringen Rest, übergiesst den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, worin er, wenn die Aufschliessung vollständig erfolgte, sich ganz lösen muss, und behandelt die Flüssigkeit zur Ausscheidung der an Schwefelsäure gebundenen Basen, wie es nach Maassgabe der vorangegangenen qualitativen Analyse und den Anleitungen in den betreffenden Capiteln über Bestimmung der Basen zu geschehen hat. Die Basen befinden sich an Schwefelsäure gebunden, die Kieselsäure ist als Kieselfluorwasserstoff entwichen.

Statt so zu verfahren, kann auch fertige Flusssäure oder Fluorammonium angewandt werden. Man bringt die feingepulverte Masse in die Platinschale, fügt von der Flusssäurelösung oder Fluorammonium und verdünnte Schwefelsäure hinzu und rührt mit einem Platindraht zu einem dicklichen Breie an. Das Ganze wird bei gewöhnlicher Temperatur oder auf einem schwach erwärmten Sandbade einige Stunden stehen gelassen. Ist die Aufschliessung beendet, so setzt man die Operation, wie oben angegeben, fort.

§ 33. **Borsäure.** B_2O_3. Sowohl die freie als mehrere ihrer Verbindungen haben mannichfaltige technische Verwendung.

Sie ist wasserfrei eine glasartige feuerbeständige Masse, wasserhaltend stellt sie kleine krystallinische Schuppen dar. In Wasser und Weingeist ist sie löslich, die weingeistige Lösung brennt mit grüngeränderter Flamme, da sich etwas Borsäure mit den Weingeistdämpfen verflüchtigt. Curcumapapier, in die Borsäurelösung getaucht, wird, nachdem es wieder trocken geworden, braun. Beide Reactionen treten auch ein, wenn borsaure Salze für die erstere mit Schwefelsäure zerlegt, mit Weingeist gemischt und dieser entzündet wird, für letztere, wenn Salzsäure zur Verbindung gegeben und Curcumapapier eingetaucht wird.

a) Die Bestimmung freier Borsäure geschieht durch Zusatz einer genau gewogenen Menge geschmolzenen reinen kohlensauren Natrons, Abdampfen zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes bis zum Schmelzen und Wägen, Bestimmen seines Kohlensäuregehalts nach § 31. Der Unterschied der Kohlensäuremenge, die das kohlensaure Natron enthielt und

der durch Austreibung gefundenen gestattet das Gewicht der Borsäure zu berechnen.

b) Die Bestimmung der an Alkali gebundenen Borsäure. Man löst in Wasser, setzt Salzsäure im Ueberschuss zu, dampft auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne ein, giebt noch einige Tropfen Salzsäure auf den beinahe trocknen Rückstand, trocknet dann vollkommen aus, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, bestimmt dann das Chlor nach § 27 im Rückstand, und berechnet daraus das daran gebunden gewesene Alkali.

c) Die Bestimmung der an andere Basen gebundenen Borsäure geschieht am leichtesten mittelst Fluorwasserstoffsäure. Die Verbindung wird gepulvert gewogen, in einer Platinschale mit wässriger Flusssäure im Ueberschuss übergossen und damit etwas digerirt, sodann wird durch tropfenweise zugesetzte Schwefelsäure und Erwärmen das gebildete Fluorboron ausgetrieben, zuletzt wird stärker erhitzt, bis alle freie Schwefelsäure entwichen ist. Die Basen befinden sich im Rückstand an Schwefelsäure gebunden. Sie werden bestimmt, ihr Gewicht von dem der in Untersuchung genommenen Verbindung abgezogen ergiebt das der verjagten Borsäure.

§ 34. **Kleesäure** (Oxalsäure; n. F.: $C_2H_2O_4 + 2H_2O$; weil sie oft aus Zucker bereitet wird, auch zuweilen fälschlich von Technikern Zuckersäure genannt).

Dieselbe stellt farblose weissliche nadel- oder säulenförmige Krystalle dar, die, in Wasser gelöst, demselben einen stark sauren Geschmack ertheilen; innerlich giftig.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Sie soll sich in heissem Wasser ohne Rückstand lösen.

2) Auf Platinblech erhitzt: kohliger Rückstand — andere organische Materie.

3) Auf Platinblech erhitzt: Aschenrückstand — Salze (nicht selten Kali, neuerer Zeit auch Natron).

4) Versetzen mit Indigolösung: Entfärbung — Salpetersäure.

5) An der Luft soll sie nicht feucht werden — häufig geschieht dies, wenn sie Zuckersäure enthält.

6) Einleiten von Schwefelwasserstoff: dunkle Trübung — zuweilen Blei (näher zu prüfen).

Erkannt wird dieselbe, indem man die Lösung der freien Säure oder eines löslichen Salzes derselben (erstere mit einigen Tropfen Aetzammoniak versetzt) und Gypswasser (destillirtes Wasser, das man mit geriebenem ungebranntem Gyps längere

Zeit in Berührung liess) dazubringt; dies erzeugt eine Trübung darin (von kleesaurer Kalkerde), was keiner andern Säure zukommt.

Der Niederschlag ist in Ammoniak und Essigsäure unlöslich, in Salzsäure und Salpetersäure aber löslich.

Die Bestimmung der Kleesäure geschieht mit Chamäleonlösung, sie wird, sowie die Salze, mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure versetzt, sei es, um in den löslichen die Kleesäure frei zu machen oder um die unlöslichen in Lösung zu bringen, und endlich um das Niederfallen des Manganoxyds zu hindern. Die Ausführung der Bestimmung geschieht ganz wie aus Capitel II. bei Chamäleonlösung und Normalkleesäure hervorgeht. Man kennt das Verhältniss der Titres der Normalkleesäure und der Chamäleonlösung, im C.C. ersterer sind 0,063 Kleesäurehydrat oder 0,036 wasserfreie Kleesäure enthalten, es lässt sich somit leicht aus dem Chamäleonverbrauch die Menge der zu bestimmenden Kleesäure finden.

§ 35. **Weinsäure,** n. F.: $C_4H_6O_6$; bildet grosse farblose, sehr sauer schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche, schief rhombische Prismen.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Sie soll an der Luft nicht feucht werden und sich in Wasser und Weingeist vollständig lösen.

2) Versetzen der Lösung mit Chlorbaryum und Salpetersäure; weisser auch beim Verdünnen nicht löslicher Niederschlag — Schwefelsäure.

3) Erhitzen auf Platinblech: weisser Rückstand in Wasser löslich und mit Chlorbaryum eine Fällung gebend — schwefelsaure Salze.

4) Versetzen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit salpetersaurer Silberlösung: weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag — Salzsäure oder Chlormetalle.

5) Einleiten von Schwefelwasserstoff: Bräunung oder Niederschlag — Kupfer oder Blei (Erwärmen des Niederschlags mit Salpetersäure, Uebersättigen mit Ammoniak: blaue Färbung — Kupfer).

Erkennen lässt sich die Weinsäure durch folgendes Verhalten. Kalkwasser bringt mit den Lösungen der Weinsäure oder in löslichen weinsauren Salzen, wenn es bis zu anfangender alkalischer Reaction zugesetzt wird, einen weissen Niederschlag hervor, der sich in kalter Aetznatronlauge oder in Essigsäure leicht wieder löst. (Kleesäure giebt ebenfalls den Niederschlag, der aber weder in Kalilauge noch in Essigsäure löslich ist — Unterschied von Kleesäure.) Freie Weinsäure oder neutrale weinsaure Salze mit Essigsäure versetzt erzeugen auch mit nicht zu sehr verdünnten Lösungen von Kalisalzen einen weissen, krystallinisch körnigen Niederschlag.

Zur Trennung der Weinsäure von der Oxalsäure versetzt man die Auflösung mit Kalkwasser im Ueberschuss, wodurch beide Säuren gefällt werden. Behandelt man sogleich den Niederschlag mit Chlorammonium, so geht das Calciumtartrat in Auflösung.

Ihre Unterscheidung von Citronensäure siehe bei dieser Säure.

§ 36. **Citronensäure**, n. F.: $C_6H_8O_7 + H_2O$. Farblose, stark saure rhombische Prismen, in gelinder Wärme verwitternd, in kaltem und heissem Wasser sowie in Weingeist löslich.

Die Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen geschieht ganz wie bei der Weinsäure (siehe den vorangehenden §).

In einem Gemenge von Weinsäure- und Citronensäurekrystallen lassen sich beide unterscheiden durch Aufstreuen auf eine Glasplatte, die mit einer Schicht von Aetzkalilösung bedeckt ist. Die Weinsäurekrystalle werden hierbei undurchsichtig, weiss, und zerfallen in kleine Weinsteinkrystalle, während die Citronensäure unverändert bleibt.

Bringt man nach *Cailletet* zu 10 C. C. einer gesättigten Lösung von doppeltchromsauren Kali 1 Grm. der zu prüfenden Säure und schüttelt um, so entsteht selbst nach 10 Minuten keine Farbenänderung, wenn die Citronensäure rein ist. Enthält sie 5 % Weinsäure, so färbt sich die Lösung schwarzbraun, bei 1 % noch kaffeebraun.

Erkennen lässt sich die Citronensäure dadurch: sie giebt mit Kalkwasser bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag, dieser bildet sich aber, wenn Ueberschuss an Kalkerde vorhanden ist, beim Erhitzen bis zum Kochen. (Unterschied von Weinsäure, und zugleich auch Prüfungsmittel auf Weinsäuregehalt.)

Bernsteinsäure, n. F.: $C_4H_6O_4$. Die Bernsteinsäure krystallisirt in farblosen Prismen, unzersetzt sublimirbar, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Eisenchlorid fällt aus der neutralen Lösung eines bernsteinsauren Salzes einen bräunlichrothen Niederschlag von Ferrisuccinat (bernsteinsaures Eisenoxyd), welcher in Salzsäure löslich ist. — Eine Mischung von Chlorbarium, Ammoniak und Alkohol erzeugt, sowohl in der Lösung der freien Säure als auch in der eines bernsteinsauren Salzes, einen weissen Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt. (Unterschied von der Benzoësäure.)

Silbernitrat erzeugt weisses, amorphes Silbersuccinat, welches beim Kochen pulverig wird. (Unterschied von der Benzoësäure.)

Zur Trennung der Bernsteinsäure von der Aepfelsäure versetzt man die concentrirte Lösung der Kali- oder Natronsalze mit dem 6 fachen Volumen starken Alkohol, wodurch Kalium- oder Natriummalat ausgeschieden wird.

Benzoësäure, n. F.: $C_7H_6O_2$. Farblose, glänzende, dünne Blättchen oder Nadeln von schwach saurem Geschmack, leicht sublimirbar, in kaltem Wasser schwer, in kochendem, sowie in Alkohol und Aether

leichter löslich. Benzoësaurer Kalk mit Kalkhydrat destillirt liefert Benzol.

Eisenchlorid erzeugt in der Auflösung eines neutralen benzoësauren Salzes einen fleischfarbenen Niederschlag von basischem Eisenbenzoat.

Freie Benzoësäure wird durch Eisenchlorid nur unvollständig gefällt.

Silbernitrat fällt weisses Silberbenzoat, welches in heissem Wasser löslich ist und beim Erkalten dieser Lösung sich in Schuppen ausscheidet. Durch eine Mischung von Chlorbaryum, Ammoniak und Alkohol wird die Benzoësäure nicht gefällt. (Unterschiede von der Bernsteinsäure.)

Um Benzoësäure neben Bernsteinsäure nachzuweisen, versetzt man die Auflösung der neutralen Salze mit Eisenchlorid, wodurch beide Säuren gefällt werden. Der abfiltrirte Niederschlag wird ausgewaschen und mit Ammoniak erwärmt.

Einen Theil der ammoniakalischen Lösung prüft man mit Salzsäure auf Benzoësäure, den andern Theil versetzt man mit Chlorbaryum, Alkohol und Ammoniak zur Nachweisung der Bernsteinsäure.

Erhitzt man in einem Reagensglase ein Gemenge von Benzoësäure und Bernsteinsäure auf 110° C., so erhält man nach längerer Zeit in dem kälteren Theile der Röhre ein Sublimat, welches bei 121° C. schmilzt und reine Benzoësäure ist.

Traubensäure, n. F.: $C_4H_6O_6 + H_2O$. Sie bildet klare, rhombische Säulen, in Wasser schwerer löslich als die Weinsäure.

Erkannt wird die Traubensäure oder ihre Salze an der Unlöslichkeit des Calciumsalzes in Chlorammonium. (Unterschied von der Weinsäure.)

In Kali oder Natronlauge ist der Niederschlag löslich und wird aus dieser Lösung beim Kochen wieder ausgeschieden. (Unterschied von der Oxalsäure.)

Aepfelsäure, n. F.: $C_4H_6O_5$. Blumenkohlartige Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Chlorcalcium erzeugt in der Lösung der freien Säure oder nach Uebersättigen derselben mit Ammoniak oder Natron erst beim Kochen der Flüssigkeit einen weissen Niederschlag von Calciummalat. Auf Zusatz von Alkohol entsteht sogleich der Niederschlag.

Kalkwasser bringt weder in der Lösung der freien Aepfelsäure, noch in der eines Malates eine Fällung hervor.

Bleiacetat fällt weisses Bleimalat, der Niederschlag schmilzt in kochendem Wasser zu einer durchscheinenden, harzartigen Masse, welche nach längerem Stehen krystallinisch wird. (Unterschied von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure.)

Harnsäure, n. F.: $C_5H_4N_4O_3$. Weisses aus feinen Krystallschuppen bestehendes Pulver, geruch- und geschmacklos, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether gar nicht, in verdünnten Alkalien leicht löslich. Salpetersäure löst sie leicht unter Zersetzung zu Alloxantin, das in der Lösung enthalten ist. Verdampft man sie vorsichtig zur Trockne, so geht Alloxantin zum Theil in Alloxan über. Nach dem Befeuchten des Rückstandes mit Wasser und Anblasen mit Ammoniak wird derselbe purpurroth gefärbt (Murexid), und auf Zusatz von Kali geht die Farbe des Murexids in Purpurblau über.

§ 37. **Essigsäure** und **Essig.**

Die Essigsäure kommt als sogenannter Eisessig, eine farblose Krystallmasse mit 15 Proc. Wassergehalt vor; die gewöhnliche im Handel befindliche ist aber flüssig, von starkem angenehmem Essiggeruch und farblos. Ihre Stärke, und mit derselben das specifische Gewicht schwanken. Die sogenannte concentrirte Essigsäure hat das Gewicht von 1,035 (siehe über diese Verhältnisse im Anhang über aräometrische Bestimmungsmethoden).

Nachweis der gewöhnlichen Verunreinigungen und Verfälschungen.

1) Abdampfen bei gelinder Wärme in einer Platin- oder Porzellanschale: bräunlicher Rückstand — organische, häufig brenzliche Stoffe.

2) Glühen des Abdampfungsrückstandes: weisse, der Glühhitze wiederstehende Masse — Salze (näher zu prüfen auf Natron, Kalk etc.).

3) Versetzen mit Indigolösung und Erwärmen: Entfärbung — Salpetersäure.

4) Verdünnen und Versetzen mit salpetersaurer Silberlösung: weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag — Salzsäure. Hellbraune Färbung deutet auf Zinn, welches zuweilen nebst Blei im käuflichen Essig vorkommt.

5) Verdünnen und Versetzen mit Chlorbaryum: weisser in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag — Schwefelsäure.

6) Versetzen mit reiner Schwefelsäure und einem Stückchen metallischen Zinks, Dareinhalten eines Streifens mit Bleizuckerlösung getränkten Papiers: Bräunung — schweflige Säure.

Erkennen lässt sie sich durch Erwärmen mit Weingeist oder Amylalkohol und etwas Schwefelsäure, wobei die freie Essigsäure, sowie ihre Salze, den Geruch nach Essigäther oder essigsaurem Amyläther zeigen. Ihre löslichen Salze (die freie wird mit Natron gesättigt) geben mit Eisenchlorid eine tief dunkelrothe Färbung. Aus der Lösung fällt durch Kochen Eisenoxydhydrat nieder.

Essigsaures Kali mit arseniger Säure zusammengerieben und erwärmt, entwickelt den starken, charakteristischen Kakodylgeruch.

Der Eisessig findet in neuerer Zeit grössere technische Anwendungen in verschiedenen Fabrikationszweigen und es sind deshalb zur Gehaltsbestimmung des käuflichen Productes praktische Vorschläge gemacht worden.

So benutzt *Rüdorff* die Bestimmung der Erstarrungstemperatur. Man kühlt die Flüssigkeit etwa 1° unter die annähernd bestimmte Erstarrungstemperatur ab, wirft ein Körnchen fester Säure hinein (die man sich leicht verschaffen kann, wenn man einige Tropfen der flüssigen in ein Reagensglas bringt und mit demselben eine Mischung von kaltem Wasser mit Salmiak, salpetersaurem Ammon oder Rhodankalium umrührt), bewegt die Flüssigkeit mit einem empfindlichen Thermometer und bewirkt so die Ausscheidung der Essigsäure. Die Temperatur steigt hierbei bis zum Erstarrungspunkte der Mischung.

Der Stand des Quecksilbers muss nun beobachtet werden, bevor sich zu viel Essigsäure ausgeschieden hat, indem durch das Festwerden einer grossen Menge Essigsäure das Verhältniss zwischen Wasser und Säure ein anderes wird.

Macht man mehrere Bestimmungen, so differiren die Zahlen höchstens um 0,1°. Folgende Tabelle zeigt die Mischungsverhältnisse bei verschiedenen Temperaturen, wie sie von *Rüdorff* gefunden wurden.

100 G.-Th. Essigsäure sind vermischt mit:	100 G.-Th. Mischung enthalten:	Erstarrungstemperatur:
0,0 Wasser	0,0 Wasser	+ 16,7° C.
0,5 -	0,497 -	15,65° -
1,0 -	0,990 -	14,8° -
1,5 -	1,477 -	14,0° -
2,0 -	1,961 -	13,25° -
3,0 -	2,912 -	11,95° -
4,0 -	3,846 -	10,5° -
5,0 -	4,761 -	9,4° -
6,0 -	5,660 -	8,2° -
7,0 -	6,542 -	7,1° -
8,0 -	7,407 -	6,25° -
9,0 -	8,257 -	5,3° -
10,0 -	9,090 -	4,3° -
11,0 -	9,910 -	3,6° -
12,0 -	10,774 -	2,7° -
15,0 -	13,043 -	— 0,2° -
18,0 -	15,324 -	2,6° -
21,0 -	17,355 -	5,1° -
24,0 -	19,354 -	7,4° -

Es ergiebt sich hieraus, dass namentlich im concentrirten Eisessig das Wasser mit voller Sicherheit bis auf $^1/_{10}$ Proc. bestimmt werden kann.

Wie Wasser wirken auch noch einige andere Substanzen erniedrigend auf den Erstarrungspunkt der Säure ein, so z. B. Schwefelsäure, Alkohol und einige Salze, welche sich in der Säure lösen. So wird z. B. aus einem Gemenge von

100 Th. Essigsäure und 0,5 Schwefelsäure die Essigsäure bei 16,4° fest;

100 Th. Essigsäure und 1,8 Th. Alkohol bei 15,25°.

Die Wirkung des Wassers kann indessen durch einen Zusatz von Schwefelsäure theilweise gehoben werden. Z. B. ist für:

			Erstarrungspunkt:
100 Th. Essigsäure	+ 10 Th. Wasser		4,3°
100 - -	+ 10 - -	+ 2 Th. Schwefelsäure	5,8°
100 - -	+ 10 - -	+ 20 - -	10,7°

Man hat also bei solchen Bestimmungen auf fremde Körper Rücksicht zu nehmen, um nicht falsche Resultate zu erhalten.

Weitere Angaben über Gehaltsbestimmung der Essigsäure folgen in diesem Capitel B.: Acidimetrie, und im Anhang: aräometrische Proben.

Der **Essig** ist gewöhnlich das Product der sauren Gährung weingeisthaltiger Getränke, des Branntweins, Weins, Biers, Apfel- und Birnweins, ungehopfter gegohrner Getreidewürzen u. s. w. (Wein-, Bier-, Fruchtessig etc.). Zuweilen wird Holzessig, von den theerartigen Bestandtheilen möglichst befreit, aromatisirt als Speiseessig in den Handel gebracht, oder schwacher, durch Säurung weingeistiger Flüssigkeiten erzeugter Essig damit versetzt, um diesem Stärke zu geben.

Je nach der Abstammung werden die verschiedenen Essigsorten abweichende Eigenschaften haben, da sie in der Regel nicht durch Destillation gewonnen sind und ihnen von den Bestandtheilen der Flüssigkeiten, woraus sie erzeugt werden, vieles anhängen muss. Diese Nebenbestandtheile sind, je nach der Gebrauchsart eines Essigs, nachtheilig, oft aber selbst erwünscht. Als Speiseessig ist z. B. der Weinessig sehr beliebt, der entschieden die grösste Menge solcher Nebenbestandtheile hat.

In jedem Falle der Anwendung ist absichtlicher Zusatz von andern, namentlich Mineralsäuren, um den Essig scheinbar stärker zu machen, schädlich und verwerflich.

Was über das Auffinden der Salpetersäure oben bei Essigsäure gesagt ist, gilt auch hier.

Da aber sowohl Salze der Schwefelsäure als Salzsäure im Brunnen- und Flusswasser, und in den Weintrauben und Getreidearten enthalten sind, so ist mit dem Nachweis, dass der Essig diese Stoffe enthalte, noch nicht auf einen absichtlichen Zusatz zu schliessen.

Freie Salzsäure (auf welche die Aufmerksamkeit zu richten ist)

muss gesucht werden, indem man den fraglichen Essig der Destillation unterwirft und das Destillat mit salpetersaurer Silberlösung prüft. Ein weisser, bei Wasserzusatz nicht verschwindender, in Ammoniak löslicher Niederschlag verräth diese.

Freie Schwefelsäure wollte man nachweisen durch die bleibend röthende Wirkung, die damit versetzter Essig auf Lacmuspapier ausübt, während die durch Essigsäure hervorgebrachte Röthung nach dem Trocknen des Lacmuspapiers verschwindet. Allein Weinsäure, im Weinessig vorkommend, muss ebenso wirken. — *Runge* bringt etwas von dem fraglichen Essig in ein Porzellanschälchen mit ein wenig weissem Zucker zusammen; schwärzt sich dieser beim Abdampfen, so verräth dies freie Schwefelsäure. Wird der im Wasserbade concentrirte Essig auf Filtrirpapier getröpfelt und dann bei 100^0 verdampft und wiederholt man dieses mehreremale, so wird das Papier an der betreffenden Stelle bei Gegenwart von Schwefelsäure braun bis schwarz durch Verkohlung gefärbt. — *Böttcher* fand, dass die im Wasser, oder Wein, oder Obstwein etc. vorkommenden schwefelsauren Salze die nachfolgende Reaction nicht hervorbringen, diese also zum Erkennen absichtlicher Zusätze von freier Schwefelsäure dienen könne. Man setzt in einem Probegläschen eine möglichst concentrirte Lösung von Chlorcalcium zu dem fraglichen Essig und erhitzt bis zum Sieden. Entsteht nach dem Erkalten eine Trübung oder ein Niederschlag von Gyps, so rührt dies von freier Schwefelsäure her.

Hehner hat gezeigt, dass wenn die Aschenbestandtheile eines Essigs alkalisch reagiren, in demselben freie unorganische Säuren (Schwefelsäure und Salzsäure) nicht enthalten sein können, indem dieselben die in dem Essig enthaltenen essigsauren und weinsauren Salze zersetzen. — Ist daher freie Schwefelsäure oder Salzsäure vorhanden und setzt man dem Essig einen kleinen Ueberschuss Zehntelnormal-Alkalilösung zu, verdunstet alsdann und äschert ein, so giebt die Alkalinität der Asche einen Maassstab für die vorhandenen freien Säuren und können diese dadurch genau quantitativ bestimmt werden. Hat man z. B. 20 C. C. Natronlauge zugesetzt und nach dem Einäschern durch Titration mit einer Säure gefunden, dass die Alkalinität nunmehr noch 5 C. C. entspricht, so sind 15 C. C. Natronlauge von den Mineralsäuren des Essigs neutralisirt worden.

Freie Weinsäure dient zuweilen auch zur Verfälschung. Obschon sie beim Weinessig vom Wein herkommen kann, so ist eine ungewöhnliche Menge derselben doch eine Anzeige absichtlicher Beimengung. Man findet sie, wenn man das Extract von etwa 200 Gramm verdampften Essigs mit Weingeist behandelt, filtrirt und der Lösung Chlorkaliumlösung zusetzt, wodurch sich Weinstein ausscheidet.

Auch kann der frische Essig acidimetrisch (siehe Bestimmung des Säuregehalts der Essigsäure) geprüft, und von einer zweiten Portion die

Essigsäure durch Verdunstung entfernt und das verdünnte Extract (in welchem man von der Abwesenheit anderer mineralischer Säuren sich überzeugt haben muss) ebenfalls acidimetrisch geprüft werden. Das letztere Resultat vom ersteren abgezogen giebt die Essigsäure, während zugleich im Extract die Weinsäurebestimmung mit dieser Probe ausgeführt ist.

Scharfe Pflanzenstoffe, Pfeffer, spanischer Pfeffer etc., sind in dem Verdampfungsrückstand aufzusuchen und gewöhnlich am Geschmack zu erkennen, oder man sättigt Essig mit reiner Soda, bis er alle saure Reaction verloren, und prüft auf den Geschmack.

Die Frage, ob ein Essig aus Branntwein, Wein, Bier, Stärkegummi, Apfel- oder Birnwein etc. gemacht worden, lässt sich zuweilen aus der Natur des Rückstandes nach Verdampfung der Säure und des Wassers erschliessen.

Weinessig lässt im Extract Weinstein, und dasselbe schmeckt etwas adstringirend. (Die Möglichkeit eines Zusatzes von Weinstein oder nur theilweiser Beimischung von Weinessig zu andern Essigen ist damit nicht ausgeschlossen.)

Birnessig lässt ein rein bitteres Extract ohne Weinstein.

Apfel- und Birnessig geben keinen Weinstein; das in Wasser gelöste Extract fällt Bleiessig gelbgrün, während das wiedergelöste Weinessigextract denselben weisslich fällen soll (*Chevallier*).

Branntweinessig (Schnellessig) und Holzessig enthalten die geringste Extractmenge, das von letzterem riecht oft schwach brenzlich (auch hier ist nur von unvermischten Essigen die Rede).

Handelt es sich darum, in destillirten Essigen (Holzessig) das sich sehr leicht mitverflüchtigende Empyreuma, das in sehr geringer Menge durch den Geruch und Geschmack oft nicht mehr erkannt werden kann, sich aber beim Stehen des Essigs durch Annahme einer dunkleren Färbung zu erkennen giebt, zu erkennen, so kann dazu nach *Lightfoot* Chamäleonlösung dienen. Einige Tropfen derselben geben reinem Essig eine lange Zeit bleibende rothe Farbe, ganz geringe Mengen Empyreuma aber zerstören diese. Zum Nachweis von Holzessig in gewöhnlichen andern Essigen kann dies Reagens kaum dienen, da Farbstoffe und Extractmaterien verschiedener Art eine dem Empyreuma gewiss ganz ähnliche Reaction hervorbringen. Nach der Destillation lässt sich dagegen in vielen Fällen die Gegenwart von empyreumatischen Stoffen im Destillat auf diesem Wege nachweisen.

Stärkezuckeressig und zuweilen Bieressig geben bei Vermischung mit doppelten Maasstheilen Alkohol von 90 Volumprocent oder 0,832 spec. Gewicht einen flockigen Niederschlag, der sich schwer absetzt; er besteht aus Stärkegummi und ist voluminöser, als die auf ähnliche Weise erzeugten Niederschläge anderer Essigarten. Dieser Nieder-

schlag zeigt die Eigenthümlichkeit, dass er in der Zuckerprobe nach *Barreswill* (siehe Zucker) das Kupfer reducirt wie Zucker.

Ueber Gehaltbestimmung des Essigs siehe bei B. in diesem Capitel: Acidimetrie, und Anhang: aräometrische Proben.

B. Gehaltsbestimmung der technisch wichtigen Säuren.

Acidimetrie.

§ 38. Die hier zu erwähnenden Methoden der Bestimmung der »Stärke« (des Gehalts) einer Säure bedürfen alle der Voraussetzung, dass in der zu prüfenden Säure nicht fremde saure Bestandtheile seien, welche ein falsches Ergebniss hervorbringen würden. Der Salzsäuregehalt einer Salpetersäure z. B. würde als Salpetersäure veranschlagt werden und scheinbar den Werth dieser Säure erhöhen, anstatt dass die Beimengung als eine Verringerung des Werthes anzusehen ist.

Die Prüfung auf Reinheit muss also in allen Fällen vorangehen; ganz unbedeutende Spuren anderer Säuren können freilich als einflusslos angesehen werden, aber man muss sich doch klar darüber sein, dass die acidimetrischen Methoden zunächst nur dazu bestimmt sind, den Grad der Verdünnung einer Säure kennen zu lernen.

Es können auch physikalische Eigenschaften, z. B. Siedepunktbestimmungen oder specifische Gewichtsbestimmungen, als das Mittel, auf den Säuregehalt von wässerigen Lösungen derselben zu schliessen, gebraucht werden.

In der That dient die Veränderlichkeit des specifischen Gewichts, in der Regel Hand in Hand gehend mit dem Verdünnungsgrad, als das häufigst gebrauchte Mittel der Gehaltsbestimmung der Säuren. Die dahin gehörenden Verfahrensarten finden sich im Anhang: aräometrische Bestimmungsmethoden, sammt den dazu nöthigen Hülfsmitteln, erläutert.

Die volumetrische Analyse der Säuren wird in folgender Weise ausgeführt. Die (gewogene oder gemessene) Säurelösung wird in ein Becherglas gebracht, mit einigen Tropfen Lacmustinctur versetzt, unter die Quetschhahnbürette, welche Normalalkali enthält, gestellt, und von dieser Flüssigkeit so lange in kleinen Portionen zulaufen gelassen und inzwischen die Flüssigkeit mit einem Glasstabe gerührt, bis die rothe Farbe des Lacmus in Blau umgewandelt ist.

Es ist gut, neben das die Säure enthaltende Glas ein zweites — beide auf weisser Unterlage — zu stellen, in welch letzterem sich destillirtes Wasser befindet, das mit ebensoviel Lacmustincturtropfen gebläut ist, als man zu der Säure gebraucht hat, und mit Alkalizusatz so lange fortzufahren, bis beide Flüssigkeiten gleich gefärbt sind. Es gewährt den Vortheil, dass man jede Rechnung ersparen kann, und den Gehalt

der Säuren oder sauren Flüssigkeiten unmittelbar in Procenten ausgedrückt erfährt, wenn man solche Mengen abwägt, die zu der Normalflüssigkeit in äquivalenten Verhältnissen stehen. 100 C. C. Normalalkali enthalten $^1/_{10}$ Aeq. in Grammen, oder 1 Aeq. in Decigrammen ausgedrückt. Wägt man nun ebenfalls 1 Aeq. der Säure in Decigrammen ausgedrückt ab, so geben die C. C. Normalalkali, die man zu deren Sättigung braucht, geradezu die Procente an. Will man den %-Gehalt der wasserfreien Säuren direct angegeben wissen, so wägt man das Aequivalent derselben in Decigrammen ab; zur directen Ermittelung des %-Gehalts des Säurehydrats wird dessen Aeq. in Decigrammen abgewogen u. s. w.

Hieraus ergiebt sich, dass man abzuwägen hat

1) von Schwefelsäure und ihren Verbindungen,
um den %-Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure (SO_3) zu finden 4,0 Grm.
- - - - Schwefelsäurehydrat (SO_3, HO) - - 4,9 -
- - - - saurem schwefelsaurem Kali (KaO, $HO + 2SO_3$) zu finden 13,611 -

2) von Salzsäure,
um den %-Gehalt an Chlorwasserstoff (HCl) zu finden 3,646 -

3) von Salpetersäure,
um den %-Gehalt an wasserfreier Salpetersäure (NO_5) zu finden 5,4 -

4) von Kleesäure,
um den %-Gehalt an wasserfreier Kleesäure (C_2O_3) zu finden 3,6 -
- - - - krystallisirter Kleesäure ($C_2O_3 + 3HO$) zu finden 6,3 -
- - - - Kleesalz (KaO, $2C_2O_3 + 3HO$) zu finden 14,611 -

5) von Weinsäure,
um den %-Gehalt an wasserfreier Säure ($C_4H_2O_5$) zu finden 6,6 -
- - - - krystallisirter Säure ($C_4H_2O_5 + HO$) zu finden 7,5 -

6) von Weinstein ($KaOHO + 2C_4H_2O_5$) 18,811 -

7) von Citronensäure,
um den %-Gehalt an wasserfreier Säure ($C_4H_2O_4$) zu finden 5,8 -
- - - - krystallisirter Säure ($C_4H_2O_4 + 1\frac{1}{3}HO$) zu finden 7,0 -

8) von Essigsäure,
um den %-Gehalt an wasserfreier Säure ($C_4H_3O_3$) zu finden 5,1 -
- - - - erstem Hydrat ($C_4H_3O_3 + HO$) zu finden 6,0 -

In Fällen, wo es nicht thunlich ist, die genannten Mengen der Säuren abzuwägen, oder wo man vorzieht, ein bestimmtes Maass derselben zur Untersuchung zu nehmen, lässt sich aus der Anzahl der C. C. gebrauchter Normalalkalilösung leicht berechnen, wie viel wasserfreie Säure, oder

Säurehydrat etc. in der Flüssigkeit enthalten ist, wenn man die Anzahl der C. C. mit den obigen Zahlen multiplicirt und durch 100 dividirt.

1 C. C. Normalalkali bedeutet also beispielsweise 0,04 Grm. SO_3.

Es sind hier absichtlich die alten Aequivalentgewichte beibehalten, weil durch Einführung der neuern sich die Verhältnisse etwas anders gestalten. Eine Normallösung enthält (im allgemeinen) in 1 Liter 1 Aequivalent des betreffenden Körpers in Grammen ausgedrückt. So haben wir z. B. in

1000 C. C. Normalnatronlösung

$$= 31 \text{ Grm. Natron } (NaO = 31).$$

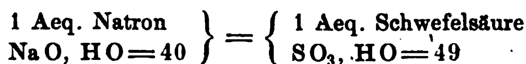
Wollte man dasselbe Princip auch auf die neuen Formeln übertragen, d. h. wollte man die Normalflüssigkeit ebenfalls dadurch darstellen, dass man in 1 Liter diejenige Menge des Reagens löste, welche durch die Formel (in Grammen ausgedrückt) angedeutet würde, so stellte sich die Werthigkeit der Lösung anders. Es enthielte dann:

1 Liter Normalnatronlösung

$$= 62 \text{ Grm. Natron } (Na_2O = 62).$$

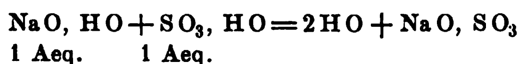
Um die frühere Norm beizubehalten, müssen wir somit $^1/_2$ Molecül Natron in 1000 C. C. lösen, wodurch dann eine Lösung von demselben Titre erhalten wird.

Ebenso macht sich die Berechnung (auf den zu bestimmenden Körper aus dem verbrauchten Reagens) anders. Nach den Aequivalentgewichten deutet uns:



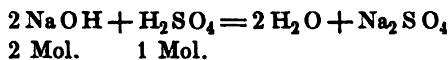
$$\left.\begin{matrix}\text{1 Aeq. Natron}\\ NaO,\ HO = 40\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{1 Aeq. Schwefelsäure}\\ SO_3,\ HO = 49\end{matrix}\right.$$

an, nach der Reactionsformel:



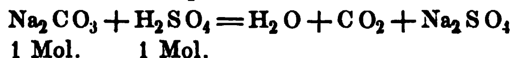
$$\underset{\text{1 Aeq.}}{NaO,\ HO} + \underset{\text{1 Aeq.}}{SO_3,\ HO} = 2HO + NaO,\ SO_3$$

Die Molecularformeln versinnlichen uns den Process aber folgendermassen:

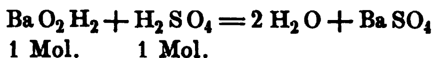


$$\underset{\text{2 Mol.}}{2NaOH} + \underset{\text{1 Mol.}}{H_2SO_4} = 2H_2O + Na_2SO_4$$

Nehmen wir andere Beispiele:

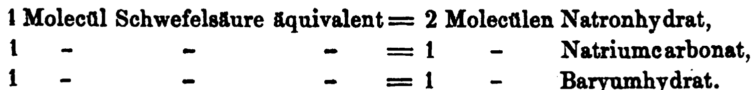


$$\underset{\text{1 Mol.}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{1 Mol.}}{H_2SO_4} = H_2O + CO_2 + Na_2SO_4$$



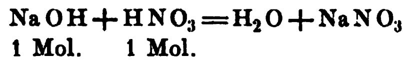
$$\underset{\text{1 Mol.}}{BaO_2H_2} + \underset{\text{1 Mol.}}{H_2SO_4} = 2H_2O + BaSO_4$$

Es ist somit:



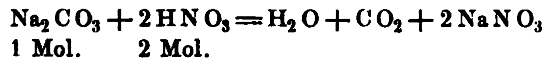
1 Molecül Schwefelsäure	äquivalent	=	2	Molecülen	Natronhydrat,
1 - -	-	=	1	-	Natriumcarbonat,
1 - -	-	=	1	-	Baryumhydrat.

Setzen wir statt der Schwefelsäure die Salpetersäure, so ergeben sich folgende Gleichungen:



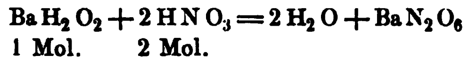
$$NaOH + HNO_3 = H_2O + NaNO_3$$

1 Mol. 1 Mol.



$$Na_2CO_3 + 2HNO_3 = H_2O + CO_2 + 2NaNO_3$$

1 Mol. 2 Mol.



$$BaH_2O_2 + 2HNO_3 = 2H_2O + BaN_2O_6$$

1 Mol. 2 Mol.

Also ist:

1 Molecül	Salpetersäure äquivalent	= 1	Molecül	Natronhydrat,
2 Molecüle	- -	= 1	-	Natriumcarbonat,
2	- - -	= 1	-	Barymhydrat.

Rechnet man somit nach Atomgewichten, so hat man die Reactionsformeln genau zu beobachten, indem die in Action tretende Molecülezahl verschieden ist je nach der Basicität der Säure, resp. Acidität der Basis.

Die relativen Gewichtsverhältnisse bleiben natürlich dieselben, wie uns die angeführten Beispiele sofort erweisen werden.

1 Molecül Schwefelsäure	=	2 Molecüle Natronhydrat	
98 Grm.	-	=	2 × 40 Grm.	-
1 Aequiv.	-	=	1 Aequiv.	-
49 Grm.	-	=	40 Grm.	-
1 Molecül	-	=	1 Molecül Natriumcarbonat	
98 Grm.	-	=	106 Grm.	-
1 Aequiv.	-	=	1 Aequiv.	-
49 Grm.	-	=	53 Grm.	-
1 Molecül	-	=	1 Molecül Barythydrat	
98 Grm.	-	=	171 Gr.	-
1 Aequiv.	-	=	1 Aequiv.	-
49 Grm.	-	=	85,5 Grm.	-
1 Molecül Salpetersäure		=	1 Molecül Natronhydrat	
63 Grm.	-	=	40 Grm.	-
1 Aequiv.	-	=	1 Aequiv.	-
63 Grm.	-	=	40 Grm.	-
2 Molecüle	-	=	1 Molecül Natriumcarbonat	
126 Grm.	-	=	106 Grm.	-
1 Aequiv.	-	=	1 Aequiv.	-
63 Grm.	-	=	53 Grm.	-
2 Molecüle	-	=	1 Molecül Baryumhydrat	
126 Grm.	-	=	171 Grm.	-
1 Aequiv.	-	=	1 Aequiv.	-
63 Grm.	-	=	85,5 Grm.	-

Um somit den Procentgehalt direct zu bestimmen, sind die Angaben S. 163 zu beobachten. Man wiegt das Aequivalent der Säure in Decigrammen ab, und erhält aus der Anzahl zur Sättigung verbrauchter Cubikcentimeter direct den Gehalt in Procenten angegeben.

Rechnet man nach Atomgewichten, so ist die Umrechnung in Pro-

cente, wie aus den oben angeführten Beispielen von Moleculargleichungen hervorgeht, eine sehr einfache und schnell ausführbare.

Ueber diese Verfahrungsarten ist zu bemerken, dass stark gefärbte Essige, wie Weinessig oder rother Holzessig, nicht gut auf diesem Wege zu untersuchen sind, da ihre eigne Farbe die der Lacmustinctur zu sehr trübt. In solchen Fällen hilft man sich mit Lacmuspapier oder man bringt in die sauern Flüssigkeiten eine gewogene Menge kohlensauren Baryt, und zwar mehr als zur Sättigung der Flüssigkeiten nothwendig ist, und erwärmt, bis alle Kohlensäure verjagt ist, filtrirt, wäscht aus, bringt das Filter sammt dem Niederschlag in ein Becherglas nebst etwas destillirtem Wasser und titrirt mit Normalsalpetersäure, bis die saure Reaction eingetreten ist. Um alle Kohlensäure auszutreiben, erwärmt man etwas. Den Ueberschuss der Salpetersäure titrirt man rückwärts mit Normalalkali und zieht die C. C. letzterer Flüssigkeit von ersterer ab und notirt diese. Man hat begreiflicher Weise vor Allem festzustellen, wie viel Normalsalpetersäure auf den Gramm kohlensauren Baryt gebraucht wird. Wäre dies z. B. 10 C.C., so wäre $10 \times 0,051 = 0,51$ die äquivalente Menge wasserfreier Essigsäure. Es sei aber zum Neutralisiren mit Normalsalpetersäure für den Rest, der von 1 Gramm kohlensauren Baryt nach dem Kochen mit der Essigsäurelösung blieb, 6 C. C. Normalsalpetersäure gebraucht worden, so repräsentirt die Essigsäure die übrigen 4 C.C. Normalsalpetersäure und ihr Gehalt entspricht $4 \times 0,051 = 0,204$ Grm. wasserfreier Essigsäure oder $4 \times 0,06 = 0,24$ Grm. Essigsäurehydrat, welche Menge dann auf die ganze Quantität der sauren Flüssigkeit, die in Untersuchung genommen worden, bezogen und in Procente umgewandelt werden kann.

Sind die Flüssigkeiten nicht allzu intensiv gefärbt, so kann man sich oft auch auf einfachere Weise helfen. Man verdünnt die zum Titriren abgemessene Quantität mit viel Wasser und führt dann die Bestimmung aus. Es ist dann meistens die Veränderung des Lacmus ziemlich genau zu beobachten.

Zur Untersuchung von Flüssigkeiten, die neben Essigsäure Trauben-, Wein-, Aepfelsäure enthalten, kann auch unter guter Abkühlung der Vorlage die Essigsäure in einer Retorte zuletzt unter Zuhülfenahme eines directen Dampfstrahles abdestillirt, aufgefangen und für sich titrirt werden, während der Rückstand zu lösen und ebenfalls der Volumanalyse zu unterwerfen ist. Siehe essigsaurer Kalk. Es wird von diesen Verhältnissen bei der Prüfung des Weines weiter die Rede sein. — Siehe auch oben dies Capitel A. Prüfung der Essige.

VII. Capitel.

Die Alkalien und ihre Verbindungen (Potasche, Aschen, Salpeter, Soda etc.).

A. Nachweisung der Alkalien, Prüfung derselben auf ihre Reinheit.

§ 39. Kali und Kaliverbindungen.

I. Das **kohlensaure Kali** und das Rohmaterial, in welchem es sich findet.

a) Die Asche der Landpflanzen enthält, auch wenn sie sehr sorgfältig dargestellt worden, zwischen 50 und 95 Procent solcher Bestandtheile, die sich in Wasser nicht lösen, gewöhnlich aber ausser diesen mechanische Beimengungen von Sand, Erde u. s. w. und verbrannte Kohle. Es kann deswegen kaum ein sicherer Schluss auf eine absichtliche Verunreinigung einer Asche aus der Bestimmung der Menge löslicher Bestandtheile gezogen werden. Indessen kommt es doch wohl vor, dass namentlich Torfasche, die als Material zur Gewinnung von Potasche fast gar keinen Werth hat, der Holzasche beigemengt wird. Die Asche wird dadurch schwer, gelblich und weit ärmer an löslichen Bestandtheilen (siehe C. dieses Capitels). Ausgelaugte Holzasche, als Düngemittel gebraucht, hat zu dieser Verwendung Werth je nach ihrem Gehalt an Kali und Phosphorsäure. Diese können bestimmt werden wie in Capitel XXXVI. angegeben ist.

b) Die Potasche ist ebenfalls ein Gemenge von der verschiedenartigsten Zusammensetzung. Immer enthält auch sie noch Bestandtheile, die in Wasser sich nicht lösen. Doch soll der Rückstand, der beim Uebergiessen der Potasche mit heissem destillirtem Wasser bleibt, bei guten Sorten höchstens 1—3 Procent betragen; derselbe ist zuweilen nur sehr gering. Wenn die unlöslichen Theile völlig werthlos sind, so ist die Zusammensetzung des löslichen Theiles der Potasche für viele Anwendungen durchaus nicht gleichgültig. In einer jeden nicht absichtlich verfälschten Potasche sind neben dem kohlensauren Kali das Chlorkalium, das schwefelsaure Kali und das kohlensaure Natron die in stärkster Menge vorkommenden Salze. In einigen Potaschensorten findet sich das Kali theilweise ätzend und nicht in kohlensaurem Zustande. Zuweilen enthält sie auch Schwefelkalium, Cyankalium und phosphorsaures Kali. Ausser diesen von der Asche oder der Bereitungsart herkommenden, auf die Güte der Potasche Einfluss übenden Bestandtheilen kommen noch Verfälschungen mit Chlorkalium (Seifensieder-Unterlauge), Kochsalz, Soda, Sand, kohlensaurem Kalk u. s. w. vor. Wesentlich für den Werth der Potasche ist ferner der Wassergehalt, der, da sie sehr leicht Feuchtigkeit anzieht, häufig wechselnd ist.

Die Frage nach dem Werth einer Potasche des Handels ist viel häufiger die: »Wie viel kohlensaures Alkali ist in der Waare?« als dass man zu wissen begehrte: welches sind die Verunreinigungen? In diesem Capitel unter C. (Alkalimetrie) und E. ist dasjenige abgehandelt, was, um den wahren Werth einer Potasche zu finden, zu thun ist.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen und Verfälschungen.

a) Aschen. Man benutze zunächst das oben Gesagte, bestimme die Menge der löslichen Bestandtheile durch Uebergiessen mit kochendem Wasser, Filtriren und Auswaschen des Ungelösten, Trocknen, Wägen des Unverbrennlichen, dann Glühen des abgewogenen Filterrückstandes unter Luftzutritt, Erkälten und Wiederwägen; der Verlust ist das Organische.

Der Glührückstand ist mit der Lupe auf Sand zu untersuchen. Die Lösung, die indessen nicht alles kohlensaure Alkali, dagegen kleine Mengen kohlensauren Kalks enthält (was für praktische Zwecke unerheblich ist, da bei der Potaschefabrication dieselbe Unvollkommenheit sich zeigt), wird nach dem Eindampfen zur Trockne, Glühen und Wiederlösen alkalimetrisch (siehe C. in diesem Capitel) geprüft.

b) Potasche.

1) Lösen, Ansäuern mit Salpetersäure, Versetzen mit Chlorbaryum: weisser Niederschlag in Säuren unlöslich — Schwefelsäure (oder ihre Salze).

2) Lösen, Ansäuern mit Salpetersäure, Versetzen mit Silberlösung: weisser Niederschlag in Ammoniak löslich — Salzsäure (Chlormetalle: absichtlicher Zusatz von grossen Mengen von Kochsalz nicht selten).

3) Lösen in Wasser, genaues Sättigen der Lösung mit Salzsäure, Versetzen mit antimonsaurem Kali: weisser Niederschlag — Natronsalze.

4) Erhitzen vor dem Löthrohr: gelbe, nicht violette Färbung der Weingeistflamme — Natronsalze.

(Kaum wird sich eine Potasche finden lassen, in welcher nicht die sub 1 bis 4 bemerkten Reactionen eintreten. Einen klaren Aufschluss über deren Preiswürdigkeit erhält man nur durch quantitative Bestimmung dieser Körper (siehe E. in diesem Capitel).

5) Versetzen der Lösung mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction, Hinzugeben einiger Tropfen Indigolösung: Entfärbung — salpetersaure Salze (selten).

6) Tropfenweises Zusetzen von Salzsäure in einem Probirgläschen, Darüberhalten eines mit Bleizucker getränkten Papierstreifens: Bräunung — Schwefelalkalium (oder Schwefelnatrium u. dgl.).

7) Versetzen der Lösung mit überschüssiger Chlorbaryum-

lösung, Abfiltriren vom entstandenen Niederschlag (kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt), Prüfen des Filtrates mit Curcumapapier: Bräunung — Aetzkali oder Natron (ersteres namentlich in amerikanischer zuweilen gefunden und einem Zusatz von Aetzkalk beim Einsieden zuzuschreiben).

8) Uebergiessen mit Weingeist: bläuliche Färbung — deutet auf Zusatz von Lacmus (was, um die bläuliche von mangansaurem Kali herrührende Farbe einiger guten Potaschesorten nachzuahmen, zuweilen geschehen soll).

9) Sättigen einer filtrirten Lösung mit Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne, Wiederaufnehmen mit destillirtem Wasser: unlöslicher Rückstand — Kieselsäure (näher zu prüfen siehe Capitel III. — selten fehlend in Potasche).

10) Sättigen der Lösung mit Salzsäure, Zusatz von Ammoniak und kleesaurem Ammoniumoxyd: weisse Trübung — Kalksalze.

11) Versetzen der gleichen ammoniakalischen Lösung oder des Filtrates von 10) mit schwefelsaurer Magnesialösung: krystallinischer Niederschlag — Phosphorsäure.

c) Einfach kohlensaures Kali muss vollständig löslich und weiss sein; ganz kleine Verunreinigungen mit schwefelsauren Salzen oder Chloriden sind für manche Zwecke nicht nachtheilig.

d) Doppeltkohlensaures Kali muss weiss und vollkommen in Wasser löslich sein, darf an feuchter Luft nicht zerfliessen, und seine Lösung in kaltem Wasser darf in einer Lösung von Quecksilbernitrat nur eine weisse Trübung erzeugen (es darf nicht einmal kohlensaures Salz enthalten).

Das einfach kohlensaure Kali (*c*) und das doppeltkohlensaure Kali (*d*) sind übrigens zu prüfen wie Potasche.

Die Reactionen 4, 6, 7, 8, 10 und 11 sollen erfolglos bleiben, die 1, 2, 3 und 9 in nur schwachem Maasse bei »Kali carbonicum depuratum«, nicht bei ganz reinem kohlensaurem Kali eintreten.

Gehaltsbestimmung siehe dies Capitel C.: Alkalimetrie. Ueber die quantitativen Bestimmungen zufällig oder absichtlich beigemengter Natronsalze siehe dies Capitel B.: Bestimmung und Trennung der Alkalien.

II. **Aetzkali.** Im festen Zustand Kalihydrat oder Aetzstein, im löslichen Aetzlauge (Seifensiederlauge).

Das feste muss sich vollständig ohne gelbe Flocken (Eisenoxydhydrat) in Wasser lösen, auch in Weingeist vollständig löslich sein. Die Seifensiederlauge enthält gemäss ihrer Darstellungsart immer Verunreinigungen, die von der Potasche herrühren.

Die Lösungen sollen mit Chlorwasserstoffsäure versetzt nicht brausen — Kohlensäure.

Im Uebrigen sind die sämmtlichen Proben, die bei Potasche angegeben sind, vorzunehmen.

Ueber die Gehaltsbestimmung des Aetzkali siehe unter C. dieses Capitels und im 1. Anhang: Aräometrische Bestimmungsmethoden.

III. **Schwefelsaures Kali.** Das einfachsaure Salz soll ungefärbt sein, nicht Lacmus röthen, sich vollständig lösen lassen.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

Die bei Potasche angegebenen Reactionen 2, 3 und 4 sollen nicht eintreten.

Es wird ferner angesäuert, Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt. Niederschlag — gewisse Metallsalze (näher zu prüfen nach Capitel III.).

Mit Ausnahme der sauren Reaction soll das doppeltschwefelsaure Kali dieselben Eigenschaften haben.

IV. **Chlorkalium.** Farblose durchsichtige Würfel, welche sich in Wasser vollständig lösen müssen. Es findet sich als selbstständiges Mineral (Sylvin) in den Stassfurter Steinsalzlagern und bildet daselbst mit Chlormagnesium verbunden den Carnalit ($KCl\,MgCl_2 + 6\,H_2O$). Derselbe im Gemenge mit Chlornatrium, Kieserit ($K_2SO_4\,MgSO_4\,MgCl_2 + 6\,H_2O$), Chlormagnesium und Tachhydrit ($CaCl_2\,2\,MgCl_2 + 12\,H_2O$) bildet das Abraumsalz, aus welchem das Chlorkalium gewonnen wird. Das letztere besteht im grossen Durchschnitt aus 80 % Chlorkalium, 10 % Chlornatrium, 5 % Chlormagnesium, geringen Mengen von schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurer Magnesia und etwa 5 % Wasser. Ausserdem kommt auch das Salz bis zu 99 % rein in den Handel. Aus dem Angegebenen ergiebt sich die Prüfung desselben auf seine Verunreinigungen. (Die Bestimmung des Kaligehaltes siehe dieses Capitel B. 2. *d α*).

V. **Chlorsaures Kali.** Weisse blättrige Krystalle, sollen nicht Feuchtigkeit anziehen; weder sauer noch alkalisch reagiren.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

Man wende die bei Potasche sub 1, 2 und 3 angegebene Prüfungsweise auf Schwefelsäure, Salzsäure und Natrongehalt an. Salzsäurereaction wird selten fehlen (unbedeutende Mengen von Chlorkalium können übersehen werden). — Glühen einer Partie des trocknen Salzes in einem Platintiegel, Auflösen des Rückstandes in Wasser, Eintauchen eines Curcumapapierstreifens: Bräunung — salpetersaure Salze.

Erhitzen einiger Gramme des Salzes in einer kleinen Retorte. Hindurchleiten des entwickelten Sauerstoffgases durch wenig destillirtes Wasser, Zusatz einiger Tropfen Lacmustinctur zu einem Theil, einiger Tropfen Indigolösung zu einem andern Theil: Entfärbung in beiden Fällen — Chlor (weist auf Gehalt an unterchlorigsaurem Salze hin).

VI. **Unterchlorigsaures Kali**, siehe unterchlorigsaures Natron und Chlorkalk. Capitel XVI.

VII. **Salpetersaures Kali** (Salpeter, Kalisalpeter, Nitrum).

Derselbe soll sich ohne allen Rückstand in Wasser lösen, keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen.

Man hat vor Allem zu unterscheiden, ob man mit Rohsalpeter oder raffinirtem Salpeter zu thun hat. Der ostindische Rohsalpeter ist weiss und enthält in der Regel weniger Unreinigkeiten als der europäische, der nicht selten gelblich gefärbt erscheint.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

Derselbe ist zunächst auf Salzsäure- und Schwefelsäuregehalt, beziehungsweise Chlornatrium, Chlorkalium und schwefelsaure Salze, sowie auf Natron, das nicht selten in Form von Natronsalpeter, zuweilen auch absichtlich beigemengt vorkommt, zu prüfen, wie sub 1, 2 und 3 bei Potasche angegeben worden.

Fernere Reactionen sind:

Lösen in destillirtem Wasser. Versetzen mit Lösung von kohlensaurem Natron: weisse Fällung — Kalkerde, Bittererde (näher zu prüfen durch kleesaures Ammoniak und phosphorsaures Natron in der vorher etwas mit Ammoniak versetzten Lösung; es sind übrigens beide nicht zu den häufig vorkommenden Verunreinigungen zu zählen.

Nach *R. Böttger* soll salpetrigsaures Kali eine häufige Verunreinigung des Salpeters sein und namentlich desjenigen, welcher aus dem Chilisalpeter (salpetersaures Natron) mittelst Chlorkalium gewonnen wird. Es sollen dem rohen Natronsalpeter nicht unerhebliche Mengen salpetrigsauren Natrons anhängen. Um diese Verunreinigung zu entdecken, säuert man mit etwas Schwefelsäure an; Kaliumpermanganat wird schnell entfärbt; Jodkaliumstärkekleister gebläut; auf Zusatz von Schwefelwasserstoff wird Schwefel abgeschieden.

Um einen Gehalt an salpetersaurem Natron nachzuweisen, befeuchtet man die zu untersuchenden Krystalle mit Wasser und lässt einige Stunden stehen.

Nach dieser Zeit ist aller Natronsalpeter zerflossen, während dem Kalisalpeter diese Eigenschaft nicht zukommt. Die Masse wird auf einem Trichter sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen und die ersten durchgehenden Theile, welche allen Natronsalpeter enthalten, verdampft, und mit dem Verdampfungsrückstand die beschriebene Operation mehrmals wiederholt. Die ganze Menge Natronsalpeter concentrirt sich zuletzt in einem kleinen Quantum Flüssigkeit, welche nach dem Verdampfen die noch so kleine Menge Natronsalpeters an der rhomboëdrischen Form seiner Krystalle erkennen lässt. Vom Kalisalpeter und Kochsalz kann er noch mit Sicherheit unterschieden werden durch sein verschiedenes optisches Verhalten mit dem Polarisationsapparat unter dem Mikroskop.

Vornehmlich für die Schiesspulverfabrication ist es von grösster Wichtigkeit, die Verunreinigungen des Salpeters ihrer Menge nach durch eine nicht zu weitläufige und leicht ausführbare Methode bestimmen zu können.

Es sind mehrere auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Salpeters gegründete Methoden in Vorschlag gekommen, mittelst deren eine vollständige Analyse umgangen werden soll. Es sind dies die

Empirischen Salpeterproben.

a) *Riffault's* in Frankreich übliche Prüfungsmethode beruht auf der allgemeinen Wahrnehmung, dass eine gesättigte Lösung eines Salzes *a* nicht mehr von diesem Salze, wohl aber von einem Salze *b* aufzulösen im Stande ist. Die Löslichkeit des Salpeters nimmt mit steigender Temperatur zu; das Sättigungsverhältniss ändert mit der Temperatur, darum ist das erste Augenmerk darauf zu richten, dass die Lösung bei der Temperatur, in welcher der Versuch angestellt wird, gesättigt sei.

Man löst 3 Pfund reinen Salpeter in Wasser, so dass man eine bei 12⁰ Cels. gesättigte Lösung hat. Es ist zu rathen, in derselben etwas überschüssigen Salpeter zu behalten, damit auch bei höherer Temperatur die Lösung vollständig gesättigt bleibe. Beim Salpeterprobiren werden immer gleichzeitig zwei Proben gemacht, und zwar werden zweimal 400 Grm. trocknen Rohsalpeters abgewogen, jede Portion in ein verschliessbares Gefäss gebracht, mit 500 Cubikcentimetern der reinen Salpeterlösung übergossen, 10—15 Minuten geschüttelt, dann die Lösung auf ein Tuchfilter gebracht, noch einmal je 250 Cubikcentimeter reiner Lösung zugegeben und auf gleiche Weise verfahren. Das Tuchfilter wird auf Fliesspapier ausgebreitet, der darauf befindliche Rohsalpeter abgekratzt und in die Flasche, worin man die Flüssigkeit mit dem Salpeter zusammengebracht hatte, geschüttet, diese in ein Sandbad gestellt und, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt, getrocknet. Zu dem gefundenen Gewichtsverlust werden noch 2 Procent zugerechnet, und das gefundene Resultat als der Gehalt an fremden Salzen angesehen. (Durch Filtriren, Schütteln, Trocknen des feuchten Pulvers erfolgt Verdunstung von Wasser und bleibt aus der reinen Lösung etwas Salpeter bei dem zu prüfenden zurück, was etwa 2 Procent betragen soll.)

Diese Methode verdient keineswegs die ihr gewordene Verbreitung. Wie mehrere theoretische Gründe, und die Unmöglichkeit, störende Einflüsse ganz zu beseitigen, erwarten lassen, ist sie ungenau; die Schwankungen, die sich bei Versuchen mit Gemengen von reinem Salpeter und Kochsalz ergeben, betrugen nach *Werther* zuweilen $2^1/_2$ Procent.

b) Als eine Modification derselben, die jedoch hauptsächlich nur zur Prüfung auf Beimengung von Natronsalpeter brauchbar ist, kann ein von *Anthon* gemachter Vorschlag angesehen werden. Es bestimmt das speci-

fische Gewicht einer bei einem bestimmten Temperaturgrade gesättigten Lösung. Die Temperatur, welche er für die passendste hält, ist 13° R. = 16,25° C. Er fand, dass sich sehr bedeutende Dichtigkeitsunterschiede ergeben, wenn reinem Kalisalpeter 1, 2, 3 etc. Procent Natronsalpeter zugefügt und eine bei der genannten Temperatur gesättigte Lösung daraus dargestellt wird. Die Unterschiede werden aber viel grösser, wenn man auf solche Gemische nur wenig Wasser giesst und Lösungen macht; und zwar empfiehlt *Anthon*, man solle gerade die Hälfte vom Gewicht des Salzes Wasser aufgiessen, fleissig schütteln, durch äusseres Abkühlen oder Erwärmen die rechte Temperatur herstellen und die klare Lösung untersuchen. Es ergiebt sich bei diesem Verfahren der Vortheil, dass man eine Lösung erhält, in welcher verhältnissmässig mehr Natronsalpeter gelöst ist, als dem Procentgehalt des Gemisches entspricht, da bei dem Verhältniss der festen Salze zum Wasser nicht aller Kalisalpeter gelöst werden kann, aber dessen concentrirte Lösung im Stande ist, allen Natronsalpeter, wenn dessen Menge nicht allzugross (nicht über 47 %) ist, aufzulösen. — Die Methode ist also eine aräometrische und wird näher im Anhang: aräometrische Bestimmungsmethoden, besprochen werden.

c) In Oesterreich ist ein von *Huss* angegebenes Verfahren eingeführt. Die Grundlage desselben ist die mit der Temperaturabnahme erfolgende Abnahme der Löslichkeit des Salpeters in Wasser, oder was dasselbe ist, die früher oder später erfolgende Ausscheidung von starrem Salpeter aus einer Lösung von bekanntem Rohsalpetergehalt, wenn die erwärmte Lösung sich abkühlt. Die Beobachtung des Temperaturgrades, bei welchem die erste Ausscheidung von Krystallen beginnt, wird zur Bestimmung des Gehaltes an reinem Salpeter benutzt. Die unten folgende Tabelle giebt in Viertelgraden der Réaumur'schen Thermometerscale (zwischen 8° und 20°) an, wie gross der Gehalt an reinem Salpeter ist, wenn aus einer (immer durch Umrühren bewegten) Lösung von 100 Gewichtstheilen destillirtem Wasser und 40 Gewichtstheilen (Gramm) Rohsalpeter bei einer gewissen Temperatur das Auskrystallisiren beginnt.

Werther hat diese Methode geprüft, und verwirft sie als ungenaue Resultate gebend. Dieselbe ist aber später wieder in Schutz genommen worden von *Toel*, der angiebt, die Methode sei allerdings genau genug, aber nur unter der Voraussetzung gewisser Vorsichtsmassregeln, als welche er nennt

1) Ersetzen des während des Lösens verdunstenden Wassers (Abwägen der 40 Gramm Salpeter und 100 Gramm Wasser von 50° R. sammt Thermometer, Lösen und Wiederwägen, und Zufügen von Wasser, wenn Verlust erfolgte).

2) Entfernen von Staub (Filtriren der nicht ganz bis zum Krystallisationspunkte abgekühlten Flüssigkeit und Benutzen der ersten Hälfte, die durchlief, zur Bestimmung des Krystallisationspunktes).

3) Controliren des Thermometers mit einer ganz reinen Salpeterlösung und Lösungen von Salzgemischen von genau bekanntem Salzgehalt. — Es bedarf weiterer Untersuchung, ob diese Verbesserungen wirklich ausreichen, um dem Verfahren den wünschenswerthen Grad von Sicherheit zu geben. Ein Einwurf gegen dieses Verfahren bleibt immerhin, dass das Sättigungsverhältniss des Salpeters für eine gegebene Temperatur sich durch Zusatz von Kochsalz ändert (d. h. der Salpeter ist in Kochsalzlösung leichter löslich als in reinem Wasser, und krystallisirt also aus kochsalzhaltigen Lösungen später als aus kochsalzfreien). Wenn indessen nicht andere Ungenauigkeiten der Methode anklebten, so wäre diese Störung zu übersehen, weil immer, wenn man den Kochsalzgehalt aus einem Salpeter wegzuschaffen unternimmt, unvermeidlich auch Salpeter mit hinweggeht, so dass die Methode (ihre Richtigkeit sonst vorausgesetzt) doch immer den Gehalt an dem durch Reinigung gewinnbaren reinen Salpeter angäbe.

Die *Huss*'sche Tabelle ist folgende:

Temperatur R. Therm.	100 Theile der Auflösung enthalten Salpeter	100 Theile des gepr. Salpeter enthalten an reinem Salpeter	Temperatur R. Therm.	100 Theile der Auflösung enthalten Salpeter	100 Theile des gepr. Salpeter enthalten an reinem Salpeter
+ 8°	22,27	55,7	+14,25°	30,00	75
8,25	22,53	56,3	14,50	30,36	75,9
8,50	22,80	57,0	14,75	30,72	76,8
8,75	23,08	57,7	15	31,09	77,7
9	23,36	58,4	15,25	31,46	78,6
9,25	23,64	59,1	15,50	31,83	79,6
9,50	23,92	59,8	15,75	32,21	80,5
9,75	24,21	60,5	16	32,59	81,5
10	24,51	61,3	16,25	32,97	82,4
10,25	24,81	62	16,50	33,36	83,4
10,50	25,12	62,8	16,75	33,75	84,4
10,75	25,41	63,5	17	34,15	85,4
11	25,71	64,3	17,25	34,55	86,4
11,25	26,02	65	17,50	34,90	87,4
11,50	26,32	65,8	17,75	35,38	88,4
11,75	26,64	66,6	18	35,81	89,5
12	26,96	67,4	18,25	36,25	90,6
12,25	27,28	68,2	18,50	36,70	91,7
12,50	27,61	69	18,75	37,15	92,9
12,75	27,94	69,8	19	37,61	94
13	28,27	70,7	19,25	38,08	95,2
13,25	28,61	71,5	19,50	38,55	96,4
13,50	28,95	72,4	19,75	39,03	97,6
13,75	29,30	73,2	20	39,51	98,8
14	29,65	74,1	20,25	40	100

d) Ein schnell förderndes, keineswegs aber genaues Verfahren ist das von *G. Schwarz* in Schweden eingeführte. Es ist Thatsache, dass der Salpeter nach dem Schmelzen und Erstarrenlassen einen strahligen Bruch hat; der Bruch ist um so mehr grobstrahlig, je reiner der Salpeter ist. Zusätze von Kochsalz bis zu $2^1/_2$ Proc. nehmen ihm das strahlige Gefüge beinahe ganz; allein die Abstufungen vom grobstrahligen bis zum dichten Gefüge sind so wenig charakteristisch, dass es unmöglich ist, eine zuverlässige Angabe über den ihnen proportionalen Kochsalzgehalt zu machen, und schon ganz geringe Kochsalzmengen wirken so sehr ein, dass ein Rohsalpeter, der auch nicht diese Probe hält, dennoch vielleicht nicht eine geringe Sorte ist.

e) Es wird auch die Eigenschaft des Natronsalpeters, Feuchtigkeit anzuziehen, benutzt zur Erkennung desselben sowohl, als zu dessen annähernder Mengebestimmung. Während reiner Kalisalpeter unter einer Glocke, unter welcher auch eine Schale mit Wasser sich befand, 14 Tage ohne Feuchtigkeit anzuziehen sich erhielt, hatte ein Zusatz von
0,5; 1, 3, 5, 10 Proc. Natronsalpeter in 14 Tagen eine Zunahme von
2,4; 4, 10, 12, 19 Proc. Feuchtigkeit ergeben.

Diese kleine Tabelle kann benutzt werden, um einen etwaigen Natronsalpetergehalt des Rohsalpeters beiläufig zu schätzen.

Die chemischen Prüfungsmethoden.

a) Diejenige von *Gay Lussac* besteht darin, dass von dem fraglichen Salpeter eine abgewogene Probe mit $^1/_4$ gepulverter Holzkohle und 4 Theilen Kochsalz (dies, damit die Einwirkung von Salpeter auf die Kohle nicht so heftig sei) gemengt und in einem eisernen Löffel geschmolzen werden. Das Kochsalz bleibt unverändert, das salpetersaure Kali wird aber in kohlensaures umgewandelt. Es wird mit heissem Wasser gelöst und die Lösung alkalimetrisch geprüft (siehe C. Alkalimetrie in diesem Capitel). Je mehr man kohlensaures Kali findet, um so mehr reinen Salpeter hielt die Probe. Abgesehen von dem Erforderniss einiger Geläufigkeit trifft diese Methode der Mangel, dass das salpetersaure Natron als Kalisalpeter in das Resultat kommt.

b) Man hat vorgeschlagen: die Güte des Salpeters durch Bestimmen des Salpetersäuregehaltes zu messen (Capitel VI.) Dies geschieht am besten nach der Methode von *Reich*, die daselbst angegeben ist.

Dieselbe hat mit der *Gay Lussac*'schen Methode den gemeinschaftlichen Mangel, dass sie nur geeignet ist, die Menge der Salpetersäure zu finden, aber keine Rücksicht nimmt auf die Basis, dass also der Salpeter mit Natronsalpeter verfälscht sein kann, ohne dass die Methode darüber Aufschluss giebt.

c) Vorzuziehen ist, dass man die Mengebestimmung der zu-

fällig oder absichtlich dem (Roh-) Salpeter beigemengten Verunreinigungen vornehme.

Dies lässt sich in nachfolgender, ziemlich einfacher Weise ausführen.

In allen Prüfungen sind Proben aus verschiedenen Stellen der ganzen Masse zu ziehen, zu zerreiben und zu mengen; dann wird vorgenommen.

1) Abwägen von 5—10 Gramm des Pulvers, Erhitzen auf 120° C. im Luftbade (Capitel I.), mehrmaliges Wägen, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Notiren des Verlustes, Umrechnen in Procente und Eintragen in die Zusammenstellung der Analyse als Feuchtigkeit.

2) Lösen des getrockneten Pulvers in destillirtem Wasser, Filtriren durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter, Auswaschen mit heissem Wasser, Trocknen des Filters sammt Rückstand im Luftbad bei 120° C., Wägen und Abziehen des Filtergewichts vom Rückstand. Er kann aus Thon, Sand, Verpackungsmaterial, Eisenoxyd u. s. w. bestehen und nach *Werther* im ostindischen Salpeter bis zu 5% betragen.

3) Die Lösung wird genau auf 500 C. C. verdünnt, oder, wenn sie mit dem Auswaschwasser mehr als dies Maass beträgt, eingedampft, abgekühlt und in einem Messcylinder durch Wasserzusatz auf dies Volumen gebracht.

Von derselben werden genau abgemessene Theile der Flüssigkeit, etwa 100 C. C., zu den nachfolgenden Bestimmungen genommen.

4) Das Chlor wird volumetrisch oder gewichtsanalytisch als Chlorsilber bestimmt, wie Capitel VI. Chlorwasserstoffsäure angegeben. In die Analyse wird es eingeführt als Chlornatrium.

5) Schwefelsäure (falls diese durch die qualitative Probe nachgewiesen werden konnte) lässt sich nach der volumetrischen Methode, besser aber als schwefelsaurer Baryt bestimmen, wie ebenfalls Capitel VI. Schwefelsäure angegeben ist.

6) Kalkerde ist zu bestimmen nach der in Capitel VIII. bei Kalkerde angegebenen Methode, und als salpetersaure Kalkerde in Rechnung zu bringen.

7) Bittererde (wenn sie durch qualitative Analyse nachgewiesen werden konnte) nach der Methode, die im gleichen Capitel bei Magnesiaverbindungen angegeben ist; sie wird als salpetersaure Magnesia in die Zusammenstellung der Resultate eingereiht.

8) Was übrig bleibt von der anfänglich genommenen Menge Rohsalpeter, nachdem alle die genannten und bestimmten Bestandtheile abgezogen sind, wird als salpetersaures Kali angenommen.

Hierbei ist freilich eine Verfälschung mit Natronsalpeter nicht vorgesehen. Im ostindischen Salpeter kommen Zusätze dieser Art, nach verschiedenen zuverlässigen Berichten nicht vor, wenn sie nicht im Zwischenhandel dazu gebracht werden. Hält man nach den in der qualitativen

Analyse gesammelten Indicien für nöthig, die Menge des Natronsalpeters zu bestimmen, so wird man je nach dem Grade der gewünschten Genauigkeit eine der obigen empirischen Methoden (namentlich die *a*, *b*, *c*) in Anwendung nehmen, oder, was allein genaue Resultate liefert, es ist das Verfahren einzuhalten, das unten in diesem Capitel (unter Natronbestimmung und Trennung von Kali) angegeben ist.

Sollen in einem raffinirten Salpeter die geringen Mengen von Beimischungen bestimmt werden, so verfährt man nach *Fresenius* auf folgende Weise.

1) Der im Wasser unlösliche Rückstand und der Wassergehalt werden wie vorhin bestimmt, das Chlor als Chlorsilber gefällt und als solches gewogen. Zur Bestimmung des Kalkes, der Magnesia und des Natrons werden 100 Grm. Salpeter unter Zusatz von etwa 1,5 Grm. Chlorkalium, zur Zersetzung des salpetersauren Natrons dienend, in etwa 100 C.C. Wasser in der Wärme gelöst und die Lösung in 500 C.C. 90procentigem Alkohol unter stetem Umrühren gegossen. Der entstandene Niederschlag wird auf ein gut ausgewaschenes Filter gebracht, abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat wird abdestillirt und der Rückstand in wenig Wasser gelöst, wiederum mit Alkohol gefällt und nach abermaligem Abdestilliren des Alkohols zum drittenmale auf gleiche Weise verfahren. Man erhält schliesslich eine weingeistige Lösung, in der sich alle Kalk-, Magnesia- und Natronsalze mit so wenig Kalisalzen befinden, dass eine Trennung der beiden letzteren möglich ist. Der raffinirte Salpeter enthält in der Regel keine nachweisbaren Mengen von Schwefelsäure, und es ist daher nicht zu befürchten, dass sich bei der Alkoholfällung schwefelsaurer Kalk niederschlägt. Die alkoholische Lösung wird vollständig abgedampft, und die rückständige geringe Salzmasse durch wiederholtes Abdampfen mit concentrirter Salzsäure in Chlormetalle übergeführt. In der filtrirten Lösung derselben wird der Kalk als oxalsaurer Kalk und im Filtrat die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak gefällt. Das Filtrat hiervon wird in einer Platinschale zur Entfernung des Ammoniaks erhitzt, mit etwas Eisenchloridlösung versetzt und mit Ammoniak bis zur schwachen alkalischen Reaction versetzt, erhitzt und das entstandene phosphorsaure Eisenoxyd abfiltrirt. Das Filtrat wird abgedampft, die Ammoniaksalze vorsichtig verflüchtigt und das Chlorkalium als Kaliumplatinchlorid bestimmt. Das weingeistige Filtrat davon wird zur Trockne gebracht und das rückbleibende Natriumplatinchlorid und Platinchlorid durch vorsichtiges Erhitzen im Wasserstoffstrom zersetzt. Man zieht dann das Chlornatrium mit Wasser aus, verdampft die Lösung zur Trockne und berechnet aus dem gefundenen Chlornatrium das Natron, nachdem man geprüft hat, ob dasselbe frei von Kalk, Magnesia und Kali ist.

VIII. **Iodkalium** muss weiss, farblos, vollständig in Wasser und

Weingeist löslich sein, darf nicht zu stark Curcuma röthen, und nur an sehr feuchter Luft zerfliessen.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen und Verfälschungen.

1) Mit einer Säure, verdünnter Schwefelsäure, übergossen: Aufbrausen, daneben alkalische Reaction — kohlensaures Kali.

2) Versetzen der Lösung mit wenig Stärkemehlkleister und etwas verdünnter Schwefelsäure: blaue Färbung des Kleisters — iodsaures Salz.

Man bringt in die Lösung des Salzes einen Krystall von Weinsäure: der Krystall wird von einer gelben Zone umhüllt — iodsaures Kali.

3) Versetzen der Lösung mit verdünnter Salzsäure und Chlorbaryum: weisser unlöslicher Niederschlag — schwefelsaure Salze.

4) Versetzen der Lösung mit salpertersaurem Silberoxyd, Sammeln und Auswaschen des Niederschlags: er löst sich zum Theil in Aetzammoniak und wird daraus durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, und ist weiss — Chlorkalium und Chlornatrium.

5) Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure in einem Reagenscylinder, Darüberhalten eines mit Bleizuckerlösung befeuchteten Papierstreifs: Bräunung — Schwefelwasserstoff von Schwefelalkalimetallen. (Zusatz von ganz wenig Zinnchlorür giebt eine Bräunung bei Gehalt von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium.)

Die Bestimmung des Iodkaliums — beziehungsweise dessen Iodgehaltes — siehe bei Iod Capitel V.

IX. **Cyankalium.** Frisch geruchlos, feucht geworden nach Blausäure riechend, reagirt alkalisch, farblos, in Wasser leicht löslich, die Lösung zersetzt sich bald; in starkem Weingeist wenig löslich, in schwächerem mehr.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Versetzen mit wasserhaltigem Weingeist: Rückstand in Wasser löslich, mit Säuren brausend — kohlensaures Alkali.

2) Versetzen mit Bleizuckerlösung: Niederschlag schmutzigbraun — Schwefelkalium oder Natrium.

3) Ansäuern mit Salzsäure, Zusatz von Chlorbaryum: Niederschlag unlöslich in Wasser und Säuren — schwefelsaure Salze.

4) Mengen des festen Salzes mit wenig reinem salpetersaurem Ammoniumoxyd mit der 3fachen Menge kohlensaurem Ammoniumoxyd, Erhitzen im Porzellantiegel bis zum ruhigen Fliessen, Lösen in Wasser, Versetzen der Lösung mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd:

weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag — Chlorkalium oder Chlornatrium.

5) Lösen, Versetzen mit Salzsäure und Kupferchlorür: Niederschlag nicht rein weiss, sondern röthlich — Blutlaugensalz.

6) Versetzen mit Eisenvitriol (frei von Eisenoxydsalz): Niederschlag blau, nicht röthlich, nicht in Ueberschuss von Cyankalium löslich — Blutlaugensalz.

7) Versetzen mit Salzsäure und Eisenchlorid: rothe Färbung — Schwefelcyankalium (Rhodankalium).

8) Sättigen mit Salzsäure, Abdampfen und Wiederauflösen in Wasser: unlöslicher Rückstand — Kieselsäure (näher zu prüfen).

9) Lösen in Weingeist von 0,84 spec. Gewicht, Versetzen der Lösung mit Salzsäure: Brausen — cyansaures Kali.

10) Erhitzen in einem Porzellantiegel bis zum Glühen: Schwärzung — Andeutung von ameisensaurem Kali. Die Bestimmung des Cyankaliumgehalts siehe Capitel X.: Blutlaugensalz.

X. **Kleesaures Kali.** *a*) Neutrales. Die Lösung soll nicht Lacmus röthen; im Uebrigen siehe:

b) Doppelt kleesaures Kali (Kleesalz, Sauerkleesalz) soll nicht durch Erhitzung und nicht durch Versetzen mit Vitriolöl geschwärzt werden (würde Weinstein, der zuweilen zur Verfälschung dient, oder eine andere organischsaure Verbindung andeuten). Wenn von zwei gleichen Theilen des Salzes der eine bis zur Zerstörung aller Kleesäure in einem Platintiegel geglüht, dann gelöst, und zur Lösung der andere Theil ebenfalls in gelösten Zustand gesetzt wird, so muss das entstandene Gemisch neutral sein. Ist es sauer, so verräth dies (wenn nicht andere Säuren beigemengt gefunden wurden) vierfach kleesaures Kali.

Auf Schwefelsäure und Chlor wird geprüft, wie bei kohlensaurem Kali angegeben.

c) Vierfach kleesaures Kali soll sich wie das vorige verhalten, mit dem Unterschied, dass 3 Theile geglüht, gelöst und mit Lösung von einem Theil unzersetzten Salzes gemengt eine neutrale Lösung geben sollen. Die Bestimmung der Kleesäure siehe Capitel VI. Die des Kali unter B. dieses Capitels.

XI. **Weinsaures Kali.** *a*) Neutrales, soll weiss von Farbe und in seinem gleichen Gewicht Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich sein. Die Lösung darf nicht auf blaues Lacmuspapier reagiren (keinen Weinstein enthalten).

Die Nachweisung von Schwefelsäure und Salzsäure oder ihren Salzen geschieht, wie bei dem kohlensauren Kali oben angegeben worden.

Ferner setzt man Schwefelwasserstoff der vorher etwas angesäuerten, von abgeschiedenem Weinstein abgegossenen Flüssigkeit zu: Färbung oder Fällung — Metalle: Kupfer, Zinn, Blei (näher zu prüfen).

b) Doppelt weinsaures Kali (Weinstein, cremor tartari, Wein-

steinrahm), löst sich in kaltem Wasser schwer, auch in heissem schwerer als das vorhergehende Salz; ist wie dieses auf Chlor- und Schwefelsäureverbindungen und Metalle zu prüfen. Ein blankes Stück Eisendraht darf, in die Lösung gestellt, nicht roth werden (Kupfer). Auch der gereinigte enthält oft weinsauren Kalk, erkennbar durch Zusatz von Kleesalz, das Trübung erzeugt.

c) Der rohe Weinstein ist theils die beim Lagern des Weines in dem Fasse sich absetzende Kruste, theils ein Product, das aus Trestern oder Weinhefe ausgezogen wird und welches immer fremde Beimengungen neben dem doppelt weinsauren Kali enthält.

Eine in den meisten Weinsteinsorten in geringer Menge, bei einigen aber bis zu 46 Procent des Gewichts vorkommende (Burgunder und Spanische Weinsteine nach *Scheurer-Kestner*), in andern wenigen dagegen (Toscanischen) ganz fehlende Beimischung ist weinsaurer Kalk. Es sind ferner immer darin Hefetheilchen, Farbstoff, Holzsplitterchen. Zuweilen findet sich Schwefel (vom Fassbrand), Gyps (an einigen Orten als Klärungsmittel in Gebrauch), Sand und Thon, kohlensaurer Kalk, die in geringer Menge an den Trauben hängen und in den Wein und Weinstein gelangen, oder auch in betrügerischer Absicht beigemengt sein können.

Nachweisung und Bestimmung der genannten Verunreinigungen.

1) Auskochen mit Wasser, dem etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wurde, Filtriren und Auswaschen mit heissem Wasser und etwas Salzsäure, bis sich nichts mehr löst. Es bleibt ein Rückstand, der bestehen kann aus Sand, Thon, Schwefel, Holzstückchen, Hefetheilchen. Man bestimmt das Gewicht des gut ausgetrockneten Rückstandes und untersucht ihn mit der Lupe. Beim Glühen desselben bleibt zurück Sand und Thon, es verbrennen Schwefel, Holz- und Hefetheilchen. Der Schwefel giebt sich leicht am Geruch beim Verbrennen zu erkennen. Will man ihn bestimmen, so verfährt man nach Capitel V.: Schwefel.

2) *a*) Wird eine abgewogene Menge Weinstein geglüht, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, das Unlösliche mit Normalsalpetersäure übergossen und endlich mit Normalnatronlauge zurücktitrirt, so erfährt man den Gesammtgehalt des kohlensauren Kalks, sowohl des als weinsauren Kalk vorhanden gewesenen, als des ursprünglich als kohlensaurer Kalk vorhandenen. *b*) Letzterer wird am leichtesten bestimmt durch Bestimmung der Kohlensäure (siehe kohlensaurer Kalk, Capitel VIII.), Berechnen des Kalkcarbonats aus dieser, und Abziehen desselben von dem Gesammtgehalte des kohlensauren Kalks. Die Aequivalente verhalten sich wie 50 : 130, wonach der weinsaure Kalk berechnet wird.

3) Wird Weinstein in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt und oxalsaures Ammoniumoxyd nebst freiem Ammoniak zugesetzt, so fällt aller Kalk als oxalsaurer nieder, sei er als schwefelsaurer, kohlensaurer oder weinsaurer vorhanden. Durch Abzug des nach 2) *a*) bestimmten kohlensauren Kalks von dem durch Glühen in kohlensauren umgewandelten oxalsauren Kalk erhält man in Form von kohlensaurem Kalk die als Gyps vorhandene Menge. Beide verhalten sich zu einander wie 50 : 95.

Man kann aus der blossen Schwefelsäurereaction (Lösen des Weinsteins in überschüssiger Salzsäure und Zusatz von Chlorbaryum) nicht auf Gypsgehalt des Weinsteins schliessen, da auch schwefelsaure Salze im Traubensafte enthalten sind. Bestimmt man die Schwefelsäure nach Capitel VI., um daraus den Gypsgehalt zu berechnen, so wird aus dem angegebenen Grunde etwas zu viel Gyps sich ergeben.

Der Werth des rohen Weinsteins ist von seinem Gehalt an Weinsäure, also an doppeltweinsaurem Kali und an weinsaurem Kalk bedingt. Man bekommt bei der Bestimmung des kohlensauren Kalks 2) *a*) eine Lösung, die das Kali, das als weinsaures in dem Weinstein war, in kohlensaures umgewandelt enthält. Durch Titriren mit Salpetersäure oder Schwefelsäure im Ueberschuss und Zurücktitriren lässt sich das kohlensaure Kali finden (siehe in diesem Capitel unter C.). Sein Aequivalent verhält sich zu dem des Weinsteins wie 69 : 188, woraus sich der Gehalt an doppeltweinsaurem Kali leicht berechnen lässt. Man kann auch den Weinstein in kochendem Wasser lösen, filtriren und im kalten Filtrat durch Normalnatronlauge das zweite Molecül Weinsäure bestimmen und daraus den Gehalt an Weinstein berechnen.

Hat man den Gehalt an weinsaurem Kalk ($2\,CaO,\ C_8H_4O_{10} + 8\,HO$), n.F.: ($C_4H_4O_6Ca + 4\,H_2O$), und den an saurem weinsaurem Kali ($KaO,\ C_8H_4O_{10},\ HO$), n. F.: ($C_4H_4O_6KH$), nach obigem Verfahren bestimmt, so lässt sich der Gehalt an Weinsäure daraus leicht berechnen. 109 saures weinsaures Kali entsprechen 74,9 krystallisirter Weinsäure ($C_8H_6O_{12}$), n. F.: ($C_4H_6O_6$), und 100 weinsaurer Kalk 57,67 Weinsäure.

Scheurer-Kestner ermittelt den Werth eines Weinsteins, indem er die in demselben enthaltene Weinsteinsäure bestimmt. Man löst den Weinstein in Salzsäure, filtrirt, neutralisirt mit Natronlauge und fällt mit Chlorcalcium. Der Niederschlag von weinsaurem Kalk wird filtrirt, geglüht, und aus dem erhaltenen Kalk die Weinsäure berechnet.

XII. **Chromsaures Kali,** siehe bei Chromverbindungen.

Erkannt werden die Kaliverbindungen an nachfolgendem Verhalten:

Die löslichen Salze geben, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind, mit Platinchlorid gelbe Niederschläge von Kaliumplatinchlorid, mit Weinsäure weisse körnige Niederschläge von Weinstein, mit Ueberchlorsäure oder überchlorsaurer Natronlösung einen weissen krystallini-

schen Niederschlag von überchlorsaurem Kali; mit concentrirter Lösung von schwefelsaurer Thonerde nach einiger Zeit einen Absatz von glänzenden Kalialaunkryställchen. Sie färben die Flamme des Löthrohrs, wenn nicht Natronsalze beigemischt sind, violett. Selbst bei Gegenwart von Natronsalzen kann die Kaliflammenreaction durch ein blaues Glas beobachtet werden.

Die Bestimmung der Kalisalze siehe unter B. dieses Capitels.

§ 40. Natron und seine Verbindungen.

I. **Kohlensaures Natron.** *a*) Einfaches (Soda), (CO_3Na_2). Nicht sowohl im Handel als im Fabrikbetrieb kommt die Untersuchung der rohen Soda, der sogenannten »blak ash« oder Sodaschmelze vor. Auch kann die Rohlauge von dieser ebensowohl als der ungelöste Rückstand und die Mutterlauge Object der Untersuchung werden. Da diese Producte sämmtlich durch Luftberührung sich verändern, ist es von Wichtigkeit, dass sie gut verschlossen gehalten werden. Die Sodasorten des Handels sind das Sodasalz, welches nur wenige Procent Wasser enthalten darf, und die krystallisirte Soda mit ungefähr 63 Procent Wassergehalt. Die Sodakrystalle sind das reinste obiger Producte, obschon niemals ganz reines kohlensaures Natron; das Sodasalz kann alle in der Schmelze befindlichen und in Wasser von alkalischer Flüssigkeit löslichen Verbindungen enthalten; die Rohlauge enthält dieselben Bestandtheile wie das Sodasalz, dazu noch die der Mutterlauge; in der Sodaschmelze endlich und im Rückstand derselben finden sich alle Roh- und Zwischenproducte des Sodagewinnungsprocesses.

In Schmelzen ist gefunden worden *a*) an Natronverbindungen:

1. kaustisches, 2. schwefelsaures, 3. kohlensaures, 4. Chlornatrium und 5. Schwefelnatrium. *b*) an Kalkerdeverbindungen: 6. Aetzkalk, 7. kohlensaurer Kalk, 8. Schwefelcalcium, 9. unterschwefligsaurer, 10. schwefligsaurer, 11. schwefelsaurer Kalk (in dem der Luft längere Zeit ausgesetzten Product sich bildend). *c*) Magnesiaverbindungen (vom angewandten Kalkstein herrührend) und zwar: 12. Magnesia, 13. schwefelsaure Magnesia, 14. kieselsaure Magnesia. Ferner *d*) Eisen und zwar: 15. Schwefeleisen, 16. Eisenoxyd; endlich 17. Thonerde, 18. Kieselsäure, 19. Sand, 20. Kohle und 21. Spuren von Ultramarin, Vanadin und Phosphorsäure. Es sind nicht selten auch Cyanverbindungen darin enthalten.

In der Rohlauge können sich finden die Verbindungen *a*) 1—5, ferner Oxydationsstufen von 5, nämlich unterschwefligsaures und schwefligsaures Natron und Cyannatrium, daneben Spuren von den Verbindungen *b*) 5—11, endlich Kieselsäure und Thonerde.

Die Mutterlauge enthält dieselben Körper, vorwiegend aber Aetznatron und Natriumsulfhydrat.

Der Auslaugerückstand enthält vorwiegend die Verbindungen

b) 6—11, ferner *c*) 12 und 14 und alle übrigen unlöslichen Körper nebst geringen Mengen der Körper *a*) 1—5.

Das Sodasalz und die Sodakrystalle enthalten neben kohlensaurem Natron wesentlich nur die andern Natronverbindungen; wenig Kalkverbindungen, Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure können sich auch spurweise finden.

Nachweisung der angeführten Verunreinigungen.

1) Zusatz von Salzsäure: Geruch nach verbranntem Schwefel (schweflige Säure) oder bei gleichzeitiger Schwefelausscheidung (unterschweflige Säure), auch möglich, dass neben einer dieser Säuren Schwefelwasserstoff vorhanden, dem der Schwefelniederschlag zuzuschreiben ist.

2) Zusatz von essigsaurem Bleioxyd, neben weisser Fällung stark braune Trübung — Schwefelwasserstoff, Schwefelnatrium, Calciumsulfhydrat; oder Zusatz von Salzsäure in einem verschliessbaren Glase, Einklemmen eines feuchten Bleizuckerpapiers, das sich bei Gegenwart obiger Körper bräunt.

3) Zusatz von schwefelsaurem Zinkoxyd (wenn SH oder ein Schwefelmetall vorhanden ist), Filtriren, Versetzen mit salpetersaurer Silberlösung, der Niederschlag wird beim Kochen durch Bildung von Schwefelsilber braun — unterschweflige Säure — er wird dunkler, die Ausscheidung besteht aber aus metallischem Silber — schweflige Säure.

4) Sättigen der Lösung mit Essigsäure, bis zu schwachsaurer Reaction, Zusatz einer Mischung von Zinkvitriollösung mit einigen Tropfen Nitroprussidnatriumlösung rothe Färbung sogleich oder nach Zusatz einiger Tropfen Blutlaugensalzlösung — schweflige Säure.

5) Versetzen einer mit Salpetersäure übersättigten Lösung mit Silbersolution: weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag — Kochsalz.

6) Sättigen mit verdünnter Salzsäure. Zusatz eines Eisenoxydulsalzes (z. B. Eisenvitriol, der an der Luft gelegen) und nachher Salzsäure: blaue oder grüne Färbung — Cyaneisennatrium.

7) Uebersättigen mit Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid und Alkohol: gelber Niederschlag — Kalisalze.

8) Aetznatron ist, wie bei Potasche für Auffindung des Aetzkali angegeben worden, zu suchen.

9) Kohlensaure Kalkerde und (seltener) Bittererde, in zwar nur geringer Menge darin vorkommend, werden schwer durch Auflösen nachgewiesen, weil sie in der Lösung der Soda etwas löslich sind. Kleesäure giebt durch eine Fällung den Kalk zu erkennen.

In der käuflichen Soda sind gewöhnlich die meisten dieser Verun-

reinigungen zu treffen; das unter dem Namen kohlensaures Natron (Natron carbonicum) käufliche Salz soll frei von denselben sein, ebenso das

b) Doppelt kohlensaure Natron. Dieses soll neben der Abwesenheit der in der Soda zu treffenden Verunreinigungen frei sein von einfach oder anderthalb kohlensaurem Natron, darf deshalb nicht Curcumapapier bräunen und mit einer verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) höchstens eine Trübung, mit concentrirter einen anfangs weissen, erst allmählich rothbraun werdenden Niederschlag erzeugen; das einfach oder anderthalb kohlensaure Natron bewirken damit sogleich einen röthlich-braunen Niederschlag. Versetzt man eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron mit einer Lösung von Phenolphtalein in Wasser, so bleibt das Ganze farblos. Die geringste Menge von kohlensaurem Natron jedoch färbt die Flüssigkeit roth.

II. **Aetznatron** kommt jetzt ziemlich häufig in den Handel. Das direct aus Soda-Rohlaugen dargestellte, welches jetzt vielfach verkauft und gebraucht wird, kann alle Verunreinigungen der Rohsoda enthalten. Die Prüfung auf unterschwefligsaures, schwefligsaures und schwefelsaures Natron, sowie auf Chlor-, Cyan- und Schwefelnatrium kann auf dieselbe Weise geschehen, wie bei Soda angegeben ist. Ausserdem ist zu prüfen:

1) Durch Zusatz von Salzsäure: es erfolgt Brausen — kohlensaures Natron; 2) durch Sättigen mit Salzsäure, Zusatz von Indigolösung und Erwärmen: es erfolgt Entfärbung — salpetersaures Natron (zum Zerstören der Schwefelverbindungen durch Schmelzung wird oft Natronsalpeter zugesetzt).

Die Gehaltsbestimmung von Soda, kohlensaurem Natron und Aetznatron siehe in diesem Capitel C. Alkalimetrie; über die Gehaltsprüfung flüssiger Laugen auch Anhang: aräometrische Prüfungsmethoden.

Die Durchführung einer quantitativen Analyse von Schmelzen, Mutterlaugen etc. kann z. B. zu Fabricationszwecken nöthig sein; nachfolgend sind Andeutungen zu den Hauptbestimmungen gegeben.

1) Bestimmung des Wassers in festem Gemisch oder in Lösungen durch Eindampfen, Trocknen bei 140° C. und Wägen.

2) Bestimmung des in Wasser Unlöslichen durch Ausziehen mit heissem Wasser, Trocknen und Wägen des Rückstandes, der weiter zerlegt werden kann.

3) Bestimmen der alkalischen Erden, des Eisens, der Thonerde und Kieselsäure durch Lösen, Uebersättigen mit Salzsäure und Verfolgen der bei den betreffenden Gruppen angegebenen Scheidungs- und Bestimmungsmethoden (Capitel VI. VIII. IX. X.).

4) Bestimmen des Alkali in dem in Wasser auflöslichen Theile

mit Normalsalpetersäure und Zurücktitriren siehe dies Capitel C. (Das Schwefelnatrium ist mit inbegriffen.)

5) Bestimmen des Schwefelwasserstoffs nach Capitel VI.

6) Bestimmen der schwefligen und unterschwefligen Säure durch Zehnteliodlösung. Die Flüssigkeit wird mit Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd oder besser von Manganchlorür versetzt, das Schwefelzink, kohlensaure Zinkoxyd resp. die gleichen Manganverbindungen etc. durch Filtration getrennt, dem Filtrat Stärkekleisterlösung zugesetzt und dann Zehnteliodlösung dazu gegeben, bis die Lösung blau wird und nach einiger Zeit Stehenlassens blau bleibt. 1 C. C. Iodlösung entspricht 0,0032 schwefliger und 0,0096 unterschwefliger Säure. Die qualitative Analyse muss entschieden haben, welche von beiden vorhanden ist. Wären beide vorhanden, so kann man aus einer andern Menge der Flüssigkeit, aus der der Schwefelwasserstoff durch Zinkvitriollösung entfernt wurde, durch Zusatz von Salzsäure und Sammeln des ausgeschiedenen Schwefels annähernd auf die Menge unterschwefliger Säure schliessen. 16 Schwefel entsprechen 48 unterschwefliger Säure. Ist die unterschweflige Säure auf diese Weise bestimmt, so wird die darauf kommende Iodlösung berechnet, und aus dem Rest der letzteren die schweflige Säure.

7) Bestimmen der Schwefelsäure nach einer der in Capitel VI. angegebenen Methoden.

8) Bestimmen des Chlorwasserstoffs nach Capitel VI.

Die Vertheilung der gefundenen und bestimmten Säuren auf die gefundenen Basen wird wesentlich erleichtert, wenn man den in Wasser löslichen und den unlöslichen Theil gesondert untersucht.

III. **Borsaures Natron**, Borax, $Bo_4Na_2O_7 + 10H_2O$, soll schön weiss, nicht gelblich sein und schwach alkalisch schmecken.

1) Versetzen mit Schwefelsäure und Indigolösung: Entfärbung — salpetersaures Natron.

2) Versetzen mit kohlensaurem Natron: weisse Fällung — alkalische Erden (näher zu prüfen).

3) Versetzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd: weisse Fällung, am Lichte violett werdend, in Aetzammoniak löslich — Chlornatrium.

4) Versetzen mit Salpetersäure und Chlorbaryum: weisser Niederschlag — schwefelsaures Natron.

5) Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak und Salpetersäure: gelber Niederschlag — phosphorsaures Natron (soll in England bis zu 20 Procent im Borax gefunden worden sein).

Das Verfahren zur Gehaltsbestimmung des Borax ist bei Alkalimetrie angegeben.

IV. **Phosphorsaures Natron**, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, soll farblos sein, seine Lösung darf nicht Curcumapapier bräunen und mit Säuren nicht

brausen. — Auf Kochsalz und schwefelsaures Natron wie das vorangehende Salz zu prüfen.

Es kommt ein »sel de bouse, sel à bouser«, welches ein unreines phosphorsaures Natron ist, im Handel vor, das Kalksalze, Chlor und schwefelsaure Verbindungen enthält; es soll aber wenigstens frei von kohlensaurem Natron sein, also auf Curcuma nicht reagiren, und mit Säuren versetzt nicht brausen. Seine Werthbestimmung geschieht durch Ermittlung des Phosphorsäuregehaltes.

V. **Schwefelsaures Natron**, $SO_4Na_2 + 10H_2O$. Das einfache, krystallisirte (Glaubersalz) soll farblos, leicht und vollkommen löslich sein, die Lösung soll nicht (wenigstens nicht stark) sauer reagiren und durch Zusatz von kohlensaurem Kali nicht getrübt werden (alkalische Erden, Bittersalz), sie soll sich durch salpetersaures Silberoxyd nicht trüben (Kochsalz), mit Schwefelwasserstoff sich nicht verändern (Metallsalze) und mit Aetzkali gerieben kein Ammoniak entwickeln. Der Wassergehalt, 55 Proc. betragend, kann durch Verwittern an trockner Luft verloren gehen. In dem zur Glasfabrication dienenden wasserfreien Sulfat ist Kochsalz (und zuweilen Eisenoxyd) die häufigste und letzteres die schädlichste Beimengung.

VI. **Unterschwefligsaures Natron**, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, soll farblos, luftbeständig sein (schwefligsaures Natron zerfällt an der Luft allmählich), sich in Wasser leicht, in Weingeist nicht auflösen, und nicht alkalisch reagiren. Die Lösung soll Iod aufnehmen, ohne dadurch gefärbt zu werden und ohne Schwefel auszuscheiden (was die Gegenwart von Schwefelnatrium anzeigte). Bleizuckerlösung soll einen anfangs weissen, erst nach einiger Zeit braun werdenden Niederschlag hervorbringen; ist derselbe sogleich braun, so verräth dies Schwefelnatrium oder Schwefelwasserstoff. Die Prüfung auf schwefligsaures Natron geschieht wie bei Soda.

VII. **Salpetersaures Natron**, NO_3Na (Chilisalpeter), soll farblos, durchsichtig, in Wasser leicht und vollkommen löslich sein: die Lösung soll neutral sein, die des gewöhnlichen käuflichen trübt in der Regel salpetersaure Silberoxydlösung, da es selten kochsalzfrei ist (der Kochsalzgehalt darf jedoch nicht 2 Proc. übersteigen). Die Lösung soll nicht durch Chlorbaryumlösung getrübt werden (schwefelsaure Salze). Wird das Salz in möglichst wenig Wasser gelöst, ein Glas mit Glasstöpsel halb damit angefüllt, einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt und zwischen dem Stöpsel ein Streifen Papier, der in Stärkekleister getaucht worden, eingeklemmt und einige Zeit (am besten im Dunkeln) stehen gelassen, und färbt sich dabei der Kleister bläulich, so beweist das Iodgehalt (wichtig für die Reinheit der Salpetersäure, die daraus dargestellt wird). Nachweisung der salpetrigen Säure: siehe dieses Capitel Kalisalpeter.

VIII. **Unterchlorigsaures Natron,** Na Cl O (Bleichlauge, eau de Javelle) enthält gewöhnlich etwas kohlensaures Natron und die Verunreinigungen der Soda, zuweilen, von der Darstellung herrührend, etwas Kalksalze (nachweisbar mit Kleesalzlösung, die einen Niederschlag erzeugt).

Weniger erheblich ist die Nachweisung solcher Beimengungen, als die Gehaltsbestimmung an dem wirksamen Chlor, was auf ähnliche Art wie bei der Chlorkalkbestimmung geschieht, woselbst nachzusehen ist, Capitel XVI.

IX. **Chlornatrium** (Kochsalz, Steinsalz, Seesalz), Cl Na, soll weiss, luftbeständig und in Wasser vollkommen löslich sein. Chlorbaryum darf keinen Niederschlag hervorbringen (schwefelsaure Salze), desgleichen nicht kohlensaures Natron (Kalk- und Bittererdesalze), diese Verunreinigungen sind indess beinahe in jedem Kochsalz zu finden, sie dürfen jedoch nicht zu viel betragen; ebenso nicht die Lösung des Blutlaugensalzes (Eisen) und nicht Schwefelwasserstoff (Metalle — Kupfer) färben. Es soll mit Schwefelsäure versetzt, ein Stärkekleisterpapier damit auf ähnliche Weise zusammengebracht, wie beim salpetersauren Natron angegeben, nicht bläuen — frei von Iod sein.

Der Gypsgehalt lässt sich nach *Lassaigne* bestimmen, indem man eine abgewogene Kochsalzmenge mit einem gesättigten Gypswasser (Gypspulver längere Zeit bei etwa 20° Cels. mit destillirtem Wasser und öfterem Schütteln stehen gelassen) auf einem Filter übergiesst, und so lange von dem Gypswasser zugiesst, bis alles Kochsalz gelöst und aus dem Filter entfernt ist. Der Gyps bleibt zurück und kann durch Trocknen und Abwägen bestimmt werden. Genauer und schneller ausgeführt ist jedenfalls die Kalkbestimmung in der wässrigen Lösung durch Titriranalyse (siehe Kalksalze) und Berechnung der schwefelsauren Kalksalze.

Zu technischer Untersuchung können auch Soolen, d. h. Kochsalzwasser kommen, deren chemische Prüfung ganz wie die des Kochsalzes vorzunehmen ist. Die Gehaltsbestimmung derselben geschieht in der salinen Praxis mittelst des Aräometers, siehe Anhang: aräometrische Bestimmungsmethoden; auch die Chlorbestimmung dient als Anhaltepunkt (siehe Capitel VI.).

Erkennen lassen sich die Natronsalze durch folgende Mittel:

Die gelösten Natronsalze werden nicht durch kohlensaures Ammoniak gefällt, geben keinen Niederschlag durch Chlorplatin und Weingeist wie die Kalisalze; dagegen bringt antimonsaures Kali darin, wenn sie nicht sauer und nicht zu sehr verdünnt sind, eine Fällung hervor. Sie ertheilen der Löthrohr- oder Weingeistflamme eine intensiv gelbe Färbung.

§ 41. Ammoniumverbindungen.

I. **Ammoniak**, H_3N (Salmiakgeist, Aetzammoniak), soll eine wasserhelle Flüssigkeit sein, nicht brenzlich riechen und sich vollständig, wenn sie auf ein reines Uhrglas getröpfelt und erwärmt wird, verflüchtigen. Sie soll stark nach Ammoniak riechen und Curcuma bräunen.

Zur Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen dienen:

1) Zusatz von Kalkwasser: weisser Niederschlag — kohlensaures Ammoniumoxyd.

2) Zusatz von Kleesäure: weisser Niederschlag — Kalksalze.

3) Zusatz von überschüssiger Salzsäure und Chlorbaryum: weisser Niederschlag — schwefelsaure Salze.

4) Versetzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd: weisser Niederschlag, nach Zusatz von Ammoniak wieder löslich — Chlorammonium oder Chlorcalcium.

5) Zusatz von Schwefelwasserstoff: Trübung — Metalle (näher zu prüfen).

6) Ammoniak exact mit reiner verdünnter Schwefelsäure neutralisirt soll eine helle, klare Lösung geben, welche nicht allzustark nach Theer oder nach Naphtalin riechen soll, wie es oft mit aus Gaswassern bereitetem Salmiakgeist der Fall ist.

Uebrigens ist ein Aetzammoniak zu technischen Zwecken deswegen noch nicht zu verwerfen, wenn sich darin diese, theilweise von dem Wasser, worin das Gas aufgefangen worden, theilweise von den Ingredienzien der Darstellung herkommenden Beimengungen in kleinerem Maasse vorfinden. Ueber seine Gehaltsbestimmung an Ammoniakgas siehe C. dieses Capitels: Alkalimetrie, und Anhang: aräometrische Bestimmungsmethoden.

II. **Kohlensaures Ammoniumoxyd**, CO_3, $(H_4N)_2$, (flüchtiges Laugensalz), anderthalb kohlensaures Ammoniumoxyd, soll farblos, leicht löslich in Wasser und auf Platinblech erhitzt vollkommen flüchtig sein, stark nach Ammoniak riechen und Curcuma bräunen. Oft ist es mit einem weisslichen Pulver überzogen, das schwächer Curcuma bräunt und weniger kräftigen Ammoniakgeruch hat. Dies ist das durch unvollständigen Verschluss beim Aufbewahren entstandene doppelt kohlensaure Ammoniumoxyd [CO_3, $H(H_4N)$].

Es ist, wie das Aetzammoniak auf Schwefelsäure- und Salzsäuregehalt, auf nicht flüchtige Beimengungen: auf Kalk und namentlich Metalle zu prüfen, da es zuweilen Blei enthält. Unterschwefligsaures Ammoniumoxyd wird erkannt durch Versetzen mit Essigsäure und salpetersaurem Silberoxyd: es erfolgt ein weisser sich bald schwärzender Niederschlag.

III. **Gaswasser** sind Gemische von kohlensaurem und schwefligsaurem Ammoniumoxyd mit Schwefelammonium, Schwefelcyanammonium, Cyanammonium und Aetzammoniak, nebst Theersubstanzen. Die Nachweisung

von Schwefelammonium und schwefliger Säure, sowie die Bestimmung derselben kann in derselben Weise geschehen, wie bei Soda angegeben wurde. Der Gesammtgehalt des Ammoniaks lässt sich finden durch Austreibung und Auffangen der Dämpfe in Normalsäure, wie unten in diesem Capitel B. Ammoniumbestimmung angegeben ist. Man vergleiche auch C. dieses Capitels: Alkalimetrie.

IV. **Chlorammonium,** ClH_4N (salzsaures Ammoniak, Salmiak). Ein farbloses, weisses, geruchloses, nicht Feuchtigkeit anziehendes, weder auf Curcuma noch Lacmus reagirendes, leicht lösliches Salz, das in der Hitze vollkommen flüchtig sein muss. Wie die vorigen ist dasselbe zu prüfen auf nicht flüchtige Beimengungen und Metallgehalt. Alle vorkommenden Verunreinigungen und Verfälschungen treten mehr bei dem pulvrigen als bei dem in sublimirten Stücken dargestellten Salmiak auf.

V. **Schwefelsaures Ammoniumoxyd,** $SO_4(NH_4)_2$. Bildet farblose Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen und beim Erhitzen schwefligsaures Ammoniumoxyd nebst Wasser und Stickstoff liefern. Es ist wie das vorige Salz zu prüfen. Erhalten wird es durch Sublimation von kohlensaurem Ammoniumoxyd mit schwefelsaurem Kalk, oder durch Einleiten von Ammoniak in verdünnte Schwefelsäure, wobei ersteres durch Destillation der Gaswasser mit Aetzkalk erhalten wird.

Die aus den Gaswässern erhaltenen Ammoniaksalze enthalten oft Sulfocyanide, deren Mengen, da diese der Vegetation nachtheilig sind, es wünschenswerth erscheint, zu bestimmen. Hierzu empfiehlt sich die Reaction mit Eisenoxydsalzen und die von *Warrington* gegründete Bestimmungsmethode.

Es werden eine bestimmte Menge von dem zu untersuchenden Salze, ferner so viel reines Ammoniaksalz, als in der ersten Portion enthalten ist, gelöst, zu beiden Lösungen gleiche Volumina Eisenchlorid und Salzsäure gesetzt und zu der zweiten Lösung so viel einer Normallösung von Sulfocyanammonium, bis die Färbung dieselbe Stärke erreicht hat, wie in der ersten Lösung.

Diese Methode besitzt den Vortheil rascher Ausführbarkeit. Der Gehalt an Cyan kann sich bis auf 4 Proc. belaufen.

Chemische Erkennungsmittel der Ammoniumverbindungen sind:

Die Ammoniumverbindungen geben, mit Kalihydrat oder Kalkhydrat zusammengebracht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mehr aber beim Erhitzen stechend riechende Dämpfe von Ammoniak, die in der Nähe eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes als weisse Nebel erscheinen. Ihre Lösungen mit Weingeist versetzt geben gelbe Niederschläge auf Zusatz von Chlorplatin, aus welchen nach dem Trocknen durch Erhitzung weisse Salmiakdämpfe sich abscheiden. Spuren von Ammoniak, respec-

tive dessen Verbindungen, werden leicht mittelst des *Nessler*'schen oder *Bohlig'* schen Reagens erkannt. (Siehe Seite 44, 45.)

B. Bestimmung und Trennung der alkalischen Basen von einander und von andern Basen.

§ 42. 1) **Das Ammoniumoxyd.**

Da das Ammoniak eine flüchtige Base ist, während alle andern unorganischen Basen entweder nicht flüchtig oder doch nicht bei der niedrigen Temperatur wie das Ammoniak flüchtig sind, kann diese Eigenschaft desselben als das allgemeinste Mittel zur Trennung von andern Basen angesehen werden. Es lässt sich natürlich nicht anwenden in den Fällen, wo Ammoniak mit organischen Basen von einem niedrigen Siedepunkte gemischt ist. Diese sind indess nicht häufig.

Die Bestimmungsmethoden des Ammoniaks, die sich auf seine Flüchtigkeit und die mehrerer seiner Salze gründen, folgen zwei verschiedenen Principien. Entweder wird die Base selbst bestimmt, oder aus dem Verlust nach dem Austreiben ihre Menge berechnet.

a) Directe Ammoniakbestimmung.

In dem Capitel von der organischen Elementaranalyse, wo es sich um eine Methode, den Stickstoff organischer Körper zu bestimmen, handelt, ist ein Verfahren angegeben, welches sich auch auf alle Ammoniumverbindungen anwenden lässt. Das nachfolgend Beschriebene ist als eine Vereinfachung, die zu technischen Zwecken hinreichend genaue Resultate liefert, anzusehen.

Es wird von dem Salzgemisch, das untersucht werden soll, 1—2 Gramm abgewogen, und mit etwas destillirtem Wasser übergossen in die kleinere, etwa $^1/_2$ Liter haltende Flasche des Apparates Fig. 51, S. 191, gebracht. Der auf derselben sitzende Kork ist doppelt durchbohrt, *d* ist eine nicht calibrirte Pipette, an deren oberem Ende ein starker Quetschhahn angebracht ist. Diese Pipette ist mit einer hinreichenden Menge Aetzkalilauge gefüllt. In die andere Durchbohrung des Korks passt ein doppelt gebogenes Gasentwicklungsrohr, dessen mittlerer Theil gegen die grössere Flasche, die als Vorlage dient, geneigt ist. Die grössere, etwa 1 Liter Wasser haltende Flasche hat ebenfalls einen doppelt durchbohrten Kork, eine Durchbohrung für das Gasentwicklungsrohr, die andere für die Röhre *c*. Diese ist mit groben Glassplittern, die mit Wasser befeuchtet sind, gefüllt, und über diesen liegt ein Stückchen geröthetes Lacmuspapier. In der Flasche selbst befindet sich eine genau abgemessene Menge Normalsalpetersäure oder Normalkleesäure (siehe Capitel II.), jedenfalls mehr, als ausreicht, um das Ammoniak zu sättigen, das in dem Salzgemisch vorkommt, und dazu einige Tropfen Lacmustinctur. Nachdem der Apparat gehörig dicht zusammengestellt ist, lässt man durch

Oeffnen des Quetschhahns über *d* die Kalilauge in die Flasche laufen und erwärmt dieselbe durch die darunter befindliche Weingeistflamme. Das Gasentwicklungsrohr mündet nicht unter, sondern dicht über dem Niveau der Normalsäure. Man kocht mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit in der kleinen Flasche nicht zu sehr steige, und dass das Ammoniak nicht allzurasch ausgetrieben werde. Die Normalsäure wird durch die aus dem Entwicklungsrohr einfallenden Tropfen blau und durch Umschütteln wieder roth; so lange letzteres geschieht, ist genug Säure vorhanden, fehlte es daran, so könnte man durch das Rohr *c*, das aber mit Wasser gut

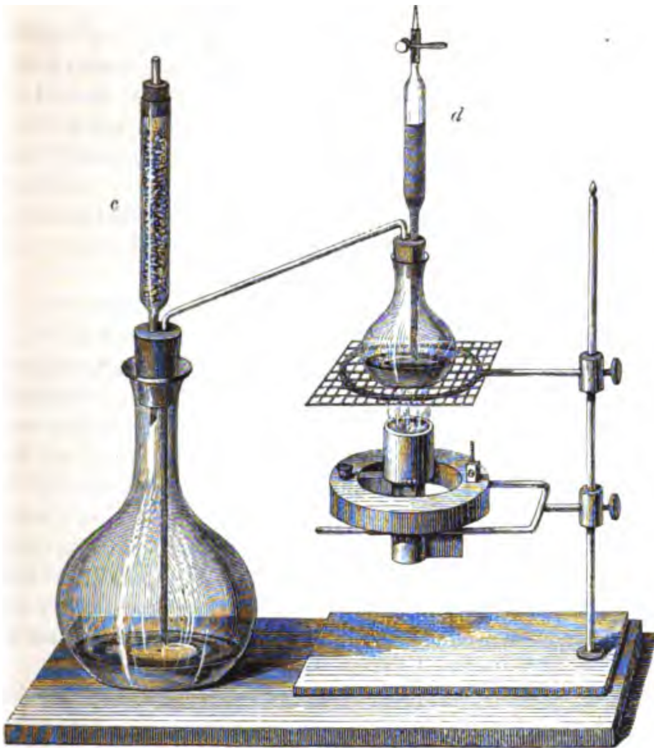


Fig. 51.

nachgespült werden müsste, eine neu gemessene Menge Säure eingiessen. Man kocht langsam und so lange, bis die einfallenden Tropfen nicht mehr bläuen, unterbricht das Kochen sodann einige Zeit und fährt zuletzt noch etwa 5 Minuten lang damit fort, um auf diese Weise dem Ammoniak, das sich etwa in der Vorlage angesammelt hat, hinlänglich Gelegenheit zur Absorption zu geben. *Fr. Mohr*, welcher diesen Apparat empfiehlt, versichert, dass bei einigermassen sorgfältiger Leitung des Feuers keine Spur Ammoniak durch das Rohr *c* entweiche, was sich an dem Rothbleiben

des darin liegenden Lacmuspapierstreifens erkennen lasse. Ist die Austreibung des Ammoniaks vollendet, so lässt man, ehe man öffnet, etwa eine Stunde stehen, und titrirt die noch immer geröthete Normalsäure mittelst Normalalkali in der bei Acidimetrie angegebenen Weise, und berechnet das Ammoniak nach Vorschrift, wie sie in diesem Capitel C.: Alkalimetrie mitgetheilt ist.

1 C.C. verbrauchte Normalsäure entspricht:

0,017	Grm.	NH_3
0,026	-	$(NH_4)_2O$
0,066	-	$(NH_4)_2SO_4$
0,0534	-	NH_4Cl.

Sind im Untersuchungsobject stickstoffhaltige organische Substanzen vorhanden, so ist die Kalilauge durch gebrannte Magnesia zu ersetzen, da die erwähnten Stoffe beim Kochen mit Alkalien oder Kalk Ammoniak liefern können. Bei der Anwendung der Magnesia wird überdies das lästige Stossen und Schäumen verhütet.

b) Trennung und indirecte Bestimmung des Ammoniaks und seiner Salze aus dem Verlust beim Erhitzen der Mischungen oder Gemenge.

Es giebt häufig Fälle, dass Ammoniumsalze mit andern Salzen, die nicht flüchtig sind, gemengt vorkommen; namentlich von den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden lassen sich die Ammoniumsalze durch Verflüchtigung trennen und der Menge nach bestimmen. Hierbei muss aber vorausgesetzt werden, dass die Säure des Ammoniumsalzes ebenfalls flüchtig sei, dass also auch das ganze Salz sich verflüchtige, und dass die Verbindung doch so viel Beständigkeit habe, dass sie sich bei 100° C. vollkommen austrocknen lasse. Am besten geeignet sind zu diesem Verfahren die Chlorverbindungen. Man trocknet dieselben in dem Luftbade bei wenig über 100° C. so lange aus, bis kein Gewichtsverlust mehr erfolgt, bringt sie sorgfältig in einen Platintiegel, erhitzt langsam steigend zum schwachen Glühen längere Zeit, lässt erkalten und bestimmt das Gewicht wieder. Der Verlust ist Chlorammonium.

Hat man schwefelsaure Salze, so lässt sich bei einiger Vorsicht das gleiche Verfahren anwenden. Man muss sehr langsam erhitzen, um das Umherspritzen der Salze zu vermeiden, und fliesst die Masse ruhig, ohne noch Ammoniumsalzdämpfe auszustossen, so lässt man etwas erkalten, wirft einige Körnchen kohlensauren Ammoniumoxyds darauf und erhitzt aufs Neue. Dadurch wird Schwefelsäure, die leicht als doppelt schwefelsaures Salz zurückbleibt, mit Ammoniak verbunden entfernt. Der Rückstand wird wie die Chlorverbindungen gewogen und muss nach dem Befeuchten neutral reagiren. Der Glühverlust ist als schwefelsaures Ammoniumoxyd in Rechnung zu bringen.

c) Bestimmung als Ammoniumplatinchlorid.

Alle diejenigen Salze, welche in Alkohol lösliche Säuren enthalten,

wie Sulphate, Phosphate etc., können in die Doppelverbindung übergeführt werden. Die Methode giebt genaue Resultate; man verfährt genau wie bei der Bestimmung des Kali, Seite 195, angegeben.

Ganz kleine Mengen von Ammoniumplatinchlorid werden nach dem Trocknen durch behutsames Glühen in Platin verwandelt.

2. **Kali und Natron.**

Die meisten Verbindungen der Alkalien sind in Wasser oder doch in Säuren löslich. Es kommen die Alkalien freilich auch in Mineralien und Kunstproducten (Glas) vor, die weder in Wasser noch in Säuren löslich sind. Die Ueberführung dieser Substanzen in löslichen Zustand geschieht nach den Capitel VI. bei Kieselsäure angegebenen Methoden.

Die qualitative Analyse (siehe Capitel III.) muss vorher Auskunft gegeben haben, ob die beiden alkalischen Basen allein, oder ob sie und mit welchen andern Basen vorhanden sind. Hiernach sind die Scheidungsmittel zu wählen, mittelst deren man sie von einander, oder ehe dies geschehen kann, beide von den andern Basen trennt.

Wir unterscheiden folgende Fälle:

a) Es sind in der Lösung Basen vorhanden, die (nach Capitel III.) in die Gruppe II. gehören, d. h. solche, welche sich durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällen lassen. Man wendet in diesem Falle zuerst den Schwefelwasserstoff als allgemeines Scheidungsmittel unter folgenden Vorsichtsmassregeln an:

Man macht mit einer Mineralsäure die Lösung sauer; dazu bedient man sich am besten der Salzsäure, und diese ist nur dann untauglich, wenn sie für sich einen Niederschlag in der Lösung hervorbringt, in welchem Falle sie dann durch Salpetersäure zu ersetzen ist. In beiden Fällen wird stark mit Wasser verdünnt, und Schwefelwasserstoff so lange eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. (Ist Arsensäure zugleich mit Zinkoxyd vorhanden, so leitet man in die Lösung zuerst schweflige Säure, damit die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt werde.) Der Niederschlag wird rasch auf ein Filter gebracht und mit Wasser, dem etwas Schwefelwasserstoff beigemischt ist, ausgewaschen; im Filtrat befinden sich die Alkalien und die nach den Methoden *b*) und *c*) abscheidbaren Basen.

b) Die Flüssigkeit enthält keine aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle (sie fehlen entweder von vorn herein, oder sie sind, wie bei *a* angegeben, entfernt), aber Basen, die mit Schwefelammonium fällbar sind (Gruppe III. Capitel III.) S. 68.

Man versetzt dieselbe mit Ammoniak, bis sie neutral ist, dann mit Schwefelammonium (am besten mit völlig gesättigtem farblosem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, und nicht in zu grossem Ueberschuss — eine Vorsicht, die namentlich bei Gegenwart von Nickel nöthig ist), und wäscht den auf ein Filter gebrachten Niederschlag mit schwefelwasser-

stoffhaltiger Schwefelammoniumlösung aus; in dem Filtrat sind die Alkalien und alkalischen Erden enthalten.

c) Es sind nur alkalische Erden neben den Alkalien vorhanden. (Wenn die übrigen Basen nach *a* oder *b* ausgeschieden worden, so ist zu beachten, dass bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Arsensäure sämmtliche alkalische Erden, bei Gegenwart von Kleesäure die Kalkerde, Baryt- und Strontianerde durch Schwefelammonium gefällt worden sein konnten.) Man verfährt auf folgende Weise:

War Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zur Entfernung anderer Basen (*a* und *b*) angewandt worden, so wird die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand in einem Platintiegel erhitzt, um die Ammoniumverbindungen zu verjagen, dann wieder gelöst und, wenn nöthig, die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat mit Chlorammonium und kohlensaurem Ammoniumoxyd, dem etwas Aetzammoniak zugesetzt worden, gemischt, etwas erwärmt und filtrirt. Im Niederschlag sind Kalkerde, Strontianerde und Baryterde; im Filtrat die Alkalien und, wenn Bittererde vorhanden war, diese enthalten. Es lässt sich die Bittererde von den beiden Alkalien trennen durch Eindampfen der Flüssigkeit, Glühen des Rückstandes, Lösen desselben, Versetzen der unfiltrirten Flüssigkeit mit überschüssigem Barytwasser, Kochen und Heissfiltriren. Der Niederschlag enthält die Magnesia; im Filtrat sind die Alkalien nebst Barytüberschuss enthalten. Der letztere wird ausgeschieden durch kohlensaures Ammoniumoxyd, dem etwas freies Ammoniak zugesetzt worden; die von dem kohlensauren Baryt abgeschiedene Flüssigkeit enthält die Alkalien. Man versetzt die Flüssigkeit mit Salzsäure, dampft zur Trockne ein, glüht den Rückstand unter allmählicher Steigerung der Hitze in einem Platintiegel, lässt erkalten und wägt. Die gewogene Masse ist Chlorkalium oder Chlornatrium oder ein Gemenge beider. Statt dieses Verfahren zur Abscheidung der alkalischen Erden und der Magnesia einzuschlagen, kann auch die bei der Untersuchung des raffinirten Salpeters angegebene Methode von *Fresenius* befolgt werden.

d) Es enthält die Lösung nur Alkalien.

Ist Ammoniak vorhanden, so ist es nach einer der oben eingangs dieses § angegebenen Methoden von den übrigen Basen zu trennen. Die Bestimmung desselben durch Austreiben und Auffangen in titrirter Säure ist mit einer besonderen Probe des Gemisches zu machen, wenn neben Ammoniak Kali und Natron titrirt werden sollen, da die Bestimmung derselben in derselben Flüssigkeit durch das überschüssig zugesetzte Aetzkali ungenau würde.

Hat man nur Kali und Natron als Chlorverbindungen, so lässt sich auf eine der folgenden Weisen verfahren.

α) Das genaueste Verfahren von sehr allgemeiner Anwendbarkeit.

Als Chlorverbindungen z. B. bleiben die Alkalien in dem Schei-

dungsprocess *c* zurück; was in *a* und *b* zurückbleibt, kann in Chlorverbindungen umgewandelt werden. Dies geschieht zunächst durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure, Glühen des Rückstandes, Lösen und Filtriren. Iod- und Bromalkalien werden durch wiederholtes Uebergiessen mit Chlorwasser und Abdampfen in Chloralkalien übergeführt. Kohlensaure Alkalien lassen sich durch Versetzen mit Salzsäure und Abdampfen, organisch saure durch Glühen und Ausziehen des Rückstandes mit Salzsäure in Chlorverbindungen umwandeln. Schwefelsaure, salpetersaure und essigsaure Alkalien, sowie phosphor- und borsaure können zu dieser Trennungsmethode verwendet werden, ohne dass man sie zuerst in Chlorverbindungen umwandelt. (*Finkner.*)

Das Trennungsmittel ist Platinchloridlösung, und das Trennungsprincip ist die Unlöslichkeit des sich bildenden Kaliumplatinchlorids in starkem Alkohol. Man versetzt die wässrigen nicht zu verdünnten Lösungen mit Salzsäure und überschüssigem Platinchlorid. Sind flüchtige Säuren, z. B. Essigsäure, Salpetersäure vorhanden, so dampft man im Wasserbade bis fast zur Trockne ein; bei andern Säuren trachtet man nur die wässrige Lösung nicht zu verdünnt zu erhalten. In beiden Fällen wird Niederschlag und Salzlösung mit starkem, wenigstens 90procentigem Weingeist übergossen, einige Zeit digerirt und dann der Niederschlag auf ein kleines trocken gewogenes Filter gebracht, mit Weingeist ausgewaschen, im Luftbade bei 120^{0}C. gut getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr erfolgt, gewogen und das Filtergewicht abgezogen. Der Niederschlag ($PtCl_2 . KaCl$), n. F.: ($PtCl_4 + 2KCl$), enthält 16,02 Proc. Kalium oder 30,54 Proc. Chlorkalium (19,29 Proc. Kali entsprechend), woraus leicht der Natrongehalt der Salzmischung und damit ihre ganze Zusammensetzung bestimmt werden kann.

Handelt es sich bei einem Salzgemenge nur um die Bestimmung des Kali, z. B. bei den Stassfurter Düngesalzen, so ist es nicht nöthig vorher die alkalischen Erden und die Magnesia abzuscheiden, und nur bei einem grösseren Gehalt von schwefelsauren Salzen werden diese durch vorheriges Fällen mit Chlorbaryum in die Chlorverbindungen übergeführt. Nach diesem Verfahren wird eine Durchschnittsprobe des Salzes 10 Grm. in 250 C.C. Wasser gelöst, filtrirt und 10 C.C. zur Untersuchung in eine Porzellanschale gebracht, Platinchlorid zugefügt und zur Trockne verdampft, dann werden einige Tropfen Wasser zugefügt, die Schale schnell erkaltet und der Rückstand mit 2 bis 3 C.C. Alkohol von 90% angerieben. Nach dem Absetzen wird durch ein bei 120^0 getrocknetes Filter gegossen und auf gleiche Weise das Auswaschen in der Schale so lange wiederholt, bis das Filtrat farblos ist und keine Reaction auf Chlor mehr giebt. Alsdann wird das Kaliumplatinchlorid auf das Filter gespritzt, der Alkohol vorsichtig abgesaugt und schliesslich bei 120^0 getrocknet.

β) Die indirecte Analyse, weniger genau und von nicht so allgemeiner Anwendbarkeit.

Diese Methode ist anwendbar für die Fälle, dass man die beiden Alkalien als schwefelsaure Salze oder als Chlormetalle und ohne andere Beimengungen habe. Ist die Menge der einen der beiden Basen nur eine ganz geringe in der Verbindung, so liefert die directe Bestimmung jedenfalls genauere Resultate, überhaupt erfordert diese Methode sehr genaues Arbeiten.

Man muss kennen: 1) das Gesammtgewicht der beiden Salze, seien es Chlor- oder schwefelsaure Verbindungen = (q), 2) den Gesammtgehalt an Chlor oder an Schwefelsäure (dieser wird gefunden nach den Methoden Capitel VI.: Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure). Nennen wir ersteres Cl., letzteres SO_3.

Wir haben daraus die unbekannten Mengen von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kali (x) und die von Chlornatrium oder schwefelsaurem Natron (y) zu berechnen. Es ist aber begreiflich

$$\text{I.}\quad q = x + y$$

daher

$$\text{II.}\quad x = q - y$$

und

$$\text{III.}\quad y = q - x.$$

Wir kennen ferner die Zusammensetzung des Chlornatriums und Chlorkaliums und die des schwefelsauren Kalis und Natrons.

Es enthalten	1,000	Gew.-Theile	Chlorkalium	0,4755	Chlor
- -	1,000	-	Chlornatrium	0,6068	Chlor
- -	1,000	-	schwefels. Kali	0,4592	Schwefelsäure
- -	1,000	-	schwefels. Natron	0,5636	Schwefelsäure

x Chlorkalium enthalten also x . 0,4755 Chlor

und y Chlornatrium - - y . 0,6068 Chlor.

Die Summe des Chlors in der Verbindung ist aber

$$\text{IV.}\quad Cl = x \,.\, 0{,}4755 + y \,.\, 0{,}6068.$$

Man führe in diese Gleichung den Werth q — x (Gleichung III) ein, und man erhält:

$$Cl = x \,.\, 0{,}4755 + (q - x) \,.\, 0{,}6068$$

daraus $Cl = x \,.\, 0{,}4755 + q \,.\, 0{,}6068 - x \,.\, 0{,}6068$

daraus $q \,.\, 0{,}6068 = Cl - x \,.\, 0{,}4755 + x \,.\, 0{,}6068$

und $q \,.\, 0{,}6068 - Cl = x \,.\, (0{,}6068 - 0{,}4755)$,

es ist also (x = Chlorkalium)

$$x = \frac{q \,.\, 0{,}6068 - Cl}{0{,}6068 - 0{,}4755} = \frac{q \,.\, 0{,}6068 - Cl}{0{,}1313}.$$

Man habe z. B. das Gesammtgewicht der beiden Chloride gefunden q = 0,5166 Grm. und deren Gesammtchlorgehalt Cl = 0,2840 Grm., dann ist

$$x = \frac{0{,}5166 \times 0{,}6068 - 0{,}2840}{0{,}1313} = \frac{0{,}0293}{0{,}1313} = 0{,}2231\,;$$

wenn x (das ist Chlorkalium) = 0,2231, so ist y = Chlornatrium = 0,5166 — 0,2231 = 0,2935 Grm.

Für schwefelsaure Alkalien ist, anstatt Cl, SO_3 einzuführen, und x und y bedeuten schwefelsaures Kali und Natron.

Es sei das Gewicht des Gemisches beider schwefelsauren Salze $= 0,468$, dass der Schwefelsäure $SO_3 = 0,240$,

so ist $0,240 = x \,.\, 0,4592 + (0,468 - x) \,.\, 0,5636$

und daraus $0,240 = x \,.\, 0,4592 + 0,468 \times 0,5636 - x \,.\, 0,5636$

daher $0,468 \,.\, 0,5636 - 0,240 = x (0,5636 - 0,4592)$

und $x = \frac{0,468 \,.\, 0,5636 - 0,24}{0,5636 - 0,4592} = \frac{0,018 \,.\,.\,.\,.\,.}{0,1044} = 0,1734$.

Anthon giebt für die indirecte Bestimmungsmethode von Chlorkalium und Chlornatrium nähere Anweisung, indem er aus der Menge zehntelnormaler Silberlösung, die für ein gewisses Gewicht des Salzes oder Salzgemisches erforderlich ist, um das Chlor auf dem Wege der Titriranalyse auszufällen, die dem Chlorkalium beigemengte procentige Chlornatriummenge berechnet und eine Tabelle dafür zusammenstellt.

Es enthält der C. C. Zehntelsilberlösung 0,01079 Silber, was 0,00745 Chlorkalium entspricht. Man soll 2,71 Gramm des in Chlormetalle verwandelten Gemisches (siehe *d. a.* über das Verfahren der Umwandlung in Chlormetalle) abwägen, lösen und verdünnen und $^1/_{10}$ der ganzen Flüssigkeitsmenge zur Chlorbestimmung nehmen.

Diese enthält, wenn nur Chlorkalium im Spiele war, 0,271 Kali, und dies entspricht (da 74,7 das Aeq. des Chlorkalium ist, also 0,747 desselben gleich ist 100 C. C. Zehntelsilberlösung) nach folgender Proportion $0,747 : 100 = 0,271 : x = 36,3$ G. C. Silberlösung. Die bis zu 70 Proc. Chlornatrium reichende Tabelle ist:

Verbrauchte Silberlösung in Cubikcentimetern	Procentgehalt des geprüften Chlorkaliums an Chlornatrium.
36,3	0
36,4	1
36,5	2
36,6	3
36,7	4
36,8	5
37,3	10
37,8	15
38,3	20
38,8	25
39,3	30
39,8	35
40,3	40
40,8	45
41,3	50
41,8	55
42,3	60
42,8	65
43,8	70

Eine zu technischen Zwecken in vielen Fällen ausreichende Genauigkeit gebende Methode ist von *F. Mohr* angegeben worden. Sie gründet sich auf die Ausscheidung des Kali als Weinstein und Messen desselben durch Normalalkali. Es ist also genau zu sorgen, dass der Weinstein vollständig und richtig ausgeschieden werde. *Mohr* beschreibt die Methode wie folgt.

Ist das Kali grösstentheils als kohlensaures vorhanden, so ist das Verfahren folgendes: die gewogene Probe wird in Lösung gebracht und aus einem tarirten Glase mit gepulverter Weinsteinsäure gesättigt, wobei man Lacmus zu Hülfe nimmt. Nun wägt man noch einmal ebensoviel Weinsteinsäure ab, als man schon verbraucht hat und setzt sie der Probe zu. Sie enthält jetzt ausser den Neutralsalzen doppeltweinsteinsaures Kali und Natron. Diese Flüssigkeit dampft man zur Trockne ab, lässt die Schale erkalten und löst die Salzmasse in kalt gesättigter Weinsteinlösung auf, welche durch Schütteln, Absetzen und Stehen über Weinstein bei gewöhnlicher Temperatur bereitet wird. In der Weinsteinlösung sind alle Salze, nur nicht Weinstein, löslich, und es werden deshalb auf einem Filtrum, das mit einer Glasscheibe bedeckt bleibt, alle Salze ausser Weinstein weggewaschen.

Wenn das Kali in neutralen Salzen enthalten ist, so kann man die Weinsteinsäure nicht anwenden, da sie Mineralsäuren in Freiheit setzt, welche lösend auf den Weinstein wirken. Es muss alsdann Sorge getragen werden, dass die Mineralsäuren gebunden bleiben.

Alle neutralen Kalisalze setzen sich mit doppeltweinsaurem Natron in Weinstein und ein lösliches Natronsalz um. Ist eine genügende Menge des doppeltweinsteinsauren Natrons vorhanden, so ist alles Kali in Weinstein verwandelt, allein ein Theil ist noch in Lösung geblieben. Man dampft die ganze Masse zur Trockne ein, lässt erkalten, weicht in gesättigter Weinsteinlösung auf und wäscht damit auf einem Filtrum aus. Man muss sich nun die Gewissheit verschaffen, dass man erstlich alles Kali gefällt habe, und zweitens, dass man alles doppeltweinsteinsaure Natron entfernt habe. Dies findet man durch eine einfache Probe. Wenn die erste ablaufende Flüssigkeit saurer ist als die reine Weinsteinlösung, so ist noch doppeltweinsaures Natron vorhanden und folglich alles Kali gefällt. Zunächst prüft man die frische Weinsteinlösung, indem man 10 C.C. herausnimmt und unter Zusatz von Lacmus mit einigen Tropfen Normalnatron blau macht. Es gehören je nach der Temperatur 5 bis 7 Tropfen dazu. Die gefundene Zahl gilt dann für die zunächst anzustellenden Versuche. Da das doppeltweinsaure Natron in der Weinsteinlösung auflöslich ist, so wird die abgelaufene Flüssigkeit stärker sauer; und wenn sie sich als solche zeigt, auf 10 C. C. etwa 25 bis 30 Tropfen Normalnatron verlangt, so ist der Versuch in Ordnung. Man wäscht nun mit Weinsteinlösung aus, bis die Zahl der Tropfen herunterkommt auf die der reinen Weinsteinlösung, worauf sie nun nothwendig stehen bleiben muss, da

die Lösung selbst lange auf Weinstein gestanden hat. Sobald die Tageszahl von 5 bis 7 Tropfen erreicht ist, muss auch das doppeltweinsaure Natron ausgewaschen sein und man bestimmt den Weinstein in bekannter Weise mit Normalnatron. 1 C. C. ist = $^1/_{1000}$ Atom Kali oder eines Kalisalzes.

Um den Fehler zu schätzen, den man durch das benetzte Filtrum macht, wurde ein solches von 145 Millimeter Durchmesser, mit Weinsteinlösung gefüllt, ablaufen gelassen und mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Der erste Tropfen Normalnatron machte die Waschflüssigkeit blau, was auch schon daraus einleuchtet, dass ein solches Filtrum nicht $^{10}/_6$ oder 1,6 C. C. Flüssigkeit aufnehmen kann.

Die von *Mohr* angegebenen Resultate von auf diese Weise vorgenommenen Untersuchungen stimmen mit der Zusammensetzung der Körper bis auf $^1/_{10}$ Procent genau.

C. Gehaltsbestimmung alkalischer Lösungen.

Alkalimetrie.

§ 43. Man versteht unter Alkalimetrie die Verfahren, Potasche, Soda, Aetzlaugen, Schmelzen, Aschen, Gaswasser u. s. w. auf ihren Gehalt an kohlensaurem Alkali zu prüfen. Diesen auf leichte und sichere Weise bestimmen zu können, ist darum dem Techniker sehr wichtig, weil für den grössten Theil der Anwendungen der Werth dieser genannten Handelsartikel im Verhältniss zu ihrem Gehalt an kohlensaurem Alkali steht. Man beschränkt sich also bei diesen Prüfungsmethoden auf die Mengenbestimmung eines — des wirksamen — Bestandtheils, und beachtet die übrigen Beimengungen nur insofern, als sie im Stande sind, eine Einwirkung auf das Resultat der Untersuchung zu äussern. Die Methode ist eine Volumanalyse durch Sättigung wie die Acidimetrie.

Bevor wir zur Beschreibung des Verfahrens gehen, müssen wir auf mögliche Fehlerquellen, welche von solchen Beimengungen herrühren, und auf die Mittel zu deren Beseitigung aufmerksam machen.

Es finden sich nämlich in den Aschen, den Schmelzen, den Gaswassern, in den Potasche- und Sodasorten des Handels mehrere Salze, die sich z. B. gegen die Schwefelsäure gerade so verhalten wie das kohlensaure Kali oder Natron, d. h. welche eine gewisse Menge Schwefelsäure in Anspruch nehmen, um sich damit zu sättigen. Die Gegenwart solcher Salze kann also eine Täuschung veranlassen, indem alle diese fremden Beimengungen als kohlensaures Kali oder Natron in Rechnung kommen und eine Potasche oder Soda für besser erscheinen lassen, als sie ist.

Ein Theil davon ist in Wasser unlöslich, so kohlensaure Kalk- und Bittererde; diese kann man also leicht beseitigen, wenn man nicht die

einfache Auflösung der Potasche oder Soda zur Prüfung anwendet, sondern diese zuerst filtrirt und die klare Flüssigkeit gebraucht, wobei indess zu achten, dass nicht durch unvollkommenes Auswaschen der Filter u. s. w. ein Verlust veranlasst werde.

Andere aber sind löslich; dahin gehören die in der Soda, namentlich in Rohsoda und Schmelzen vorkommenden Schwefelnatrium, schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron. Durch Zusatz von Schwefelsäure werden Schwefelwasserstoff und (theilweise unter Zersetzung) schweflige Säure, gerade wie es mit der Kohlensäure der Fall ist, ausgetrieben, und es wird Schwefelsäure erfordert, um die Basis zu sättigen. Ein Mittel, um diesen Fehler zu beseitigen, besteht darin, dass man zu der abgewogenen Sodaprobe (in Potasche sind diese Beimengungen kaum zu erwarten) eine Messerspitze voll chlorsaures Kali bringt, damit zusammenreibt und in einem Porzellantiegel gelinde glüht, ehe man sie löst und der Untersuchung unterwirft. Es wird dadurch etwas Sauerstoff frei, der die obigen Salze in schwefelsaure Salze verwandelt, welche der Prüfung keinen Eintrag thun.

Es kommt in der Potasche kieselsaures Alkali vor; manchmal bis zu 1 Proc. steigend. Dieses verhält sich gegen die Normalsäure wie kohlensaures Alkali, und bedingt einen Fehler, der durch ein hinlänglich einfaches Mittel bis jetzt nicht beseitigt werden konnte, der aber übersehen werden kann, da kieselsaures Kali ein beinahe eben so wirksamer Bestandtheil der Potasche ist, wie kohlensaures Kali.

Eine sehr leicht irre führende Beimengung zur Potasche, die jetzt ziemlich häufig vorkommt, ist die der viel wohlfeileren Soda. Diese wird natürlich bei der Prüfung ganz als kohlensaures Kali in Rechnung gebracht werden. Oben B. in diesem Capitel bei den Bestimmungs- und Trennungsmethoden der Alkalien sind die Mittel angegeben, den Sodagehalt einer Potasche zu prüfen. Es wird also bei Verdacht der Gegenwart von Soda die alkalimetrische Probe mit der Potasche ausgeführt wie gewöhnlich, das Resultat notirt und dann die controlirende Analyse vorgenommen, wodurch man erfährt, wie viel Soda in derselben sei (siehe E dieses Capitels).

Das alkalimetrische Verfahren ist folgendes: Hat man es mit festen Körpern zu thun, so ist in der Regel wünschenswerth, vor Allem ihren Feuchtigkeitsgehalt oder ihren Krystallisationswassergehalt zu kennen. Zu diesem Ende wird eine passende Menge 5—6 Gramm abgewogen, in einen Platintiegel gebracht und über einer Gas- oder Weingeistflamme vorsichtig und unter Vermeidung des Uebersteigens und Spritzens erhitzt, zuletzt geglüht, zum Erkalten in ein wohlbedecktes Gefäss oder unter eine Glasglocke gebracht, worin sich gleichzeitig etwas Chlorcalcium befindet, wieder gewogen und der Gewichtsverlust in Procenten berechnet als Wassergehalt in die Zusammenstellung der Resultate aufgenommen. Nun ist zu lösen, und wenn die Lösung nicht völlig klar ist, zu filtriren.

Sind in der vorangegangenen Analyse von den obengenannten das alkalimetrische Resultat störenden Beimengungen gefunden worden, so sind diese vor der Lösung zu zerstören, wie angegeben ist. Bei Ammoniumverbindungen ist natürlich die Vorfrage die, ob sie sich in einem direct zur alkalischen Prüfung passenden Zustande befinden, oder ob die Basis zuerst ausgetrieben werden müsse. Letzteres geschieht in der oben (B. dieses Capitels) angegebenen Weise. Aetzammoniak, kohlensaures Ammoniumoxyd, Gaswasser lassen sich ohne Destillation bestimmen. Bei letzteren kann der Gehalt von Schwefelammonium oder unterschwefligsaurem Ammoniumoxyd störend einwirken: da beide aber zur Salmiak- oder schwefelsauren Ammoniumfabrication mit dienen können, ist es gut, den Gesammtgehalt des Ammoniaks durch Sättigen mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne, Bestimmen des Chlorgehalts (siehe Salzsäure) und Berechnen auf Ammoniak zu bestimmen.

Die klare Lösung wird ohne Verlust in ein Becherglas oder eine Kochflasche gebracht, einige C.C. Lacmustinctur zugesetzt, und nun unter kräftigem Bewegen Normalsäure aus einer Quetschhahnbürette zulaufen gelassen, bis die Farbe der Flüssigkeit aus blau durch einen weinrothen Ton in eine blasser zwiebelrothe übergegangen ist. Sobald dies eingetreten ist, setzt man die Flasche auf ein Drahtnetz über eine Weingeist- oder Gasflamme und erhitzt unter mehrmals wiederholtem Bewegen bis zum Kochen; wird hierdurch die blaue Farbe wieder hergestellt, was von austretender Kohlensäure aus doppelt kohlensaurem Alkali herrührt, so ist neue Normalsäure einlaufen zu lassen, bis die Flüssigkeit entschieden roth bleibt. Zweckmässig ist es, jetzt noch so viel Säure nachlaufen zu lassen, dass die Anzahl C.C. derselben eine runde Zehnerzahl 30, 40, 50 ausmacht. Diese Zahl wird gemerkt und nun mit Normalalkali sorgfältig zurücktitrirt, bis die blaue Färbung wieder eintritt; dies geschieht ganz auf die Weise, wie bei Acidimetrie angegeben ist.

Die Berechnung geschieht ebenfalls auf ganz gleiche Weise wie bei der Acidimetrie. Es ist im Liter Normalsäure 1 Aequivalent in Grammen ausgedrückt erhalten, also z. B. im Liter Normalkleesäure 63 Gramm ($C_2O_3 + 3\,aq$), [n. F.: $C_2H_2O_4 + 2\,aq. = 126$ und da zweiwerthig wirkend nimmt man nur die Hälfte = 63], also im C. C. ein Tausendtheil von 63 Grm. = 0,063 Grm. 1 C. C. sättigt also ein Tausendtel Aequivalent Kali, kohlensaures Kali, Natron, kohlensaures Natron u. s. w.

Die Anzahl der verbrauchten C. C. Normalsäure ist also mit $\frac{Aeq.}{1000}$ zu multipliciren, um die Menge des gesuchten Körpers zu finden. Wägt man sich gerade $^1/_{10}$ Aeq. der betreffenden Substanz ab, so würde man unter Voraussetzung, sie sei ganz rein, $^1/_{10}$ Liter = 100 C. C. Normalsäure zu ihrer Sättigung bedürfen; die Anzahl C. C. giebt also direct und ohne Rechnung den Procentgehalt der untersuchten Materie an deren

wirksamem Bestandtheil an. Man hat dann abzuwägen, wenn man die Procente direct finden will,

von Kali KaO, n. F.: K_2O	4,71	Grm.
- Kalihydrat KaO, HO, n. F.: KOH	5,61	-
- doppelt kohlensaurem Kali KaO, $2CO_2 + HO$, n. F.: $KHCO_3 + aq.$	10,011	-
- Natron NaO, n. F.: Na_2O	3,1	-
- Natronhydrat NaO, HO, n. F.: NaOH	4,0	-
- wasserfreiem kohlensaurem Natron NaO, CO_2, n. F.: Na_2CO_3	5,3	-
- krystallisirtem kohlensaurem Natron NaO, $CO_2 + 10 aq.$, n. F.: $Na_2CO_3 + 10 aq.$ . . .	14,3	-
- doppelt kohlensaurem Natron NaO, $2CO_2 + HO$, n. F.: $NaHCO_3 + aq.$	8,4	-
- Ammoniak NH_3	1,7	-
- einfach kohlensaurem Ammoniumoxyd NH_4O, CO_2, n. F.: $(NH_4)_2CO_3$	4,8	-
- Salmiak NH_4Cl	5,356	-
- kohlensaurem Kali KaO, CO_2, n. F.: K_2CO_3 . .	6,911	-

D. Prüfung der Soda und volumetrisches Verfahren im Allgemeinen.

Die Soda des Handels ist ein mehr oder weniger unreines Natroncarbonat und wird theils als krystallisirtes, theils als calcinirtes Product fabricirt und verkauft.

Die krystallisirte Soda, aus grösseren oder kleineren wasserhellen oder etwas verwitterten Krystallen bestehend, von der Formel $Na_2CO_3 + 10H_2O$, ist fast stets von Verunreinigungen, wie Aetznatron, Natronsulfat, Chlornatrium, kieselsaurem, schwefligsaurem, unterschwefligsaurem Natron, Schwefelnatrium, Cyannatrium, Eisenoxyd, Manganoxydul, Kalksalzen, Thonerde begleitet. Mehrere derselben sind jedoch nur in sehr geringen Mengen vorhanden.

Die calcinirte Soda, aus weissen pulverigen Stücken bestehend, ist meistens viel unreiner; sie enthält gewöhnlich 75—80 Proc. Natroncarbonat, bis zu 10 Proc. Natronhydrat, 8—10 Proc. Natronsulfat, 0,5 bis 1,2 Proc. Natronhyposulfit, circa 3 Proc. Chlornatrium, oft jedoch eine viel grössere Menge, circa 0,5 Proc. Schwefelnatrium und oft nicht unbedeutende Mengen Thonerde und Kieselsäure. *Fresenius* wies als besondere Verunreinigung Arsen nach.

Die jetzt im Grossen dargestellte Ammoniaksoda enthält bis 99% reines kohlensaures Natron und ausser geringen Mengen von Chlornatrium, schwefelsaurem Natron und Wasser nur noch Spuren von Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Kieselerde und Kohle.

Schwefelnatrium giebt sich auf Zusatz von Bleiessig zu Sodalösung durch schwarze Färbung des Niederschlags zu erkennen.

Unterschwefligsaures oder schwefligsaures Natron durch einen schwarzen Niederschlag beim Erwärmen in der vorher genau mit Salpetersäure neutralisirten Natriumcarbonatlösung und nachheriger Zusatz von Silbernitrat; Natronhydrat durch die Alkalinität der Sodaauflösung nach Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum.

Giebt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung für sich eine grüne Färbung oder eine blaue Fällung, so enthält sie Cyan neben Eisen; tritt aber Fällung erst nach Zusatz von Eisenlösungen auf, so ist Cyannatrium allein vorhanden und kein Eisen. Natronsulfat und Chlornatrium sowie Metalloxyde werden in gewöhnlicher Art entdeckt. Eine Verunreinigung mit Arsen wird nach der Uebersättigung mit Schwefelsäure im *Marsh*'schen Apparat aufgefunden oder durch Schwefelwasserstoff in der salzsauren Lösung gefällt und der Niederschlag weiter geprüft.

Im Kleinhandel dient oft Glaubersalz als gewöhnliche Verfälschung der krystallisirten Soda. Sie ergiebt sich leicht, wenn man die Krystalle mit einer circa 1procentigen weingeistigen Auflösung von Quecksilberchlorid übergiesst. Die Glaubersalzkrystalle bleiben dann farblos, während die Natroncarbonatkrystalle sich dagegen rothgelb bis rothbraun färben; die Flüssigkeit selbst bleibt farblos und klar. Ausserdem kann die Schwefelsäure auch durch Chlorbaryum leicht nachgewiesen werden in der mit Salzsäure vorher übersättigten Lösung.

Volumetrische Analyse der Rohsoda.

In den Fabriken ist es von Wichtigkeit, folgende Verhältnisse der Rohsoda genau zu kennen.

1) Wie viel Proc. lösliche Salze 100 Theile Rohsoda liefern können.

2) Welche Alkalinität sie besitzt, das heisst, wie viel Säuren die löslichen Salze neutralisiren können. Die Alkalinität hängt ab von der Quantität, nicht nur des kohlensauren Natrons, sondern auch des kaustischen Natrons und des Schwefelnatriums, sowie des kieselsauren und des Thonerde-Natron, welche in den löslichen Salzen sich befinden.

   Alle diese Verbindungen reagiren alkalisch, während Chlornatrium und schwefelsaures Natron nichts zur Alkalinität beitragen.

3) Welche Kausticität sie zeigt, das heisst, wie viel kaustisches Natron darin enthalten ist.

4) Wie viel Schwefelnatrium (zugleich mit unterschwefligsaurem Natron, welches aber in den frischen Lösungen schwerlich angetroffen werden kann) vorhanden ist.

5) Wie viel Chlornatrium?

6) Wie viel schwefelsaures Natron?

Die Gegenwart von viel Chlornatrium deutet an, dass das Natronsulfat schlecht bereitet war; die Gegenwart von viel schwefelsaurem Natron, dass die Zersetzung im Rohsodaofen nicht gehörig besorgt wurde oder dass die Mischungsverhältnisse nicht regelrecht waren.

Um alle diese Angaben zu erhalten, kann man zweckmässig auf folgende Art verfahren.

Eine gewisse Quantität (70—80 Gramm) Rohsoda wird fein gepulvert und davon 50 Grm. exact abgewogen und in einen grösseren Kolben geschüttet.

Dieselben werden mit ungefähr $^1/_2$ Liter (500 C.C.) lauwarmem Wasser übergossen, 5 Minuten gut geschüttelt und die Flüssigkeit vom Ungelösten sorgfältig durch ein vorher gewogenes Filtrum in eine Liter- (1000 C.C.) Flasche abgegossen. Auf das Ungelöste giesst man wieder 150 C.C. Wasser, filtrirt, hierauf wieder 150 C.C. lauwarmes Wasser, giebt aber diesmal auch das Unlösliche aufs Filtrum, und wäscht es schliesslich mit circa 200 C.C. warmem Wasser aus.

Man muss es so einrichten, dass nach dem Abtropfen des Inhalts und Filtrums alle Flüssigkeiten die Literflasche exact (bis an den Theilstrich) gefüllt haben.

Wenn man gut operirt, beim Waschen die Ränder des Papierfiltrums exact bespült und das Filtrum gehörig abtropfen lässt, ehe man frisches Waschwasser mit der Spritzflasche aufgiesst, ist man sicher, alles Lösliche in Lösung zu haben.

Man bringt nun den Trichter mit dem das Unlösliche enthaltenden Filtrum in einen Trockenkasten und trocknet bei circa 130° C. Besser verfährt man, indem man vorsichtig das Filtrum mit seinem Inhalt aus dem Trichter auf Löschpapier zieht, alle Flüssigkeit einsaugen lässt und dann erst auf einem Teller oder auf einer Porzellankapsel bei 130° austrocknen lässt.

Das Gewicht des Rückstandes (nach Abzug des bekannten Gewichts des Filtrums) ergiebt nun annähernd die Quantität unlöslicher Substanzen, welche in den 50 Grm. Rohsoda enthalten waren. Dieses Gewicht mit 2 multiplicirt giebt die Procente.

Man hätte z. B. 26 Grm. Rückstand, so enthielten 50 Grm. Rohsoda 24 Grm. lösliche und 26 Grm. unlösliche Substanzen — oder

100 Grm. enthielten { 48 lösliche Salze,
52 unlösliche Materien.

Das Resultat ist jedoch nur approximativ, weil während dem Trocknen die unlöslichen Substanzen sich mehr oder weniger oxydiren können. Wenn aber stets auf dieselbe Art operirt wird, so erhält man trotzdem vergleichbare und werthvolle Resultate.

Zur Controle ist es jedoch stets anzurathen, auch das Gewicht der

löslichen Salze direct zu bestimmen, was zu gleicher Zeit Aufschlüsse über das Aussehen des aus der Rohsoda zu erhaltenden Sodasalzes giebt.

1) Wie oben angegeben, sind die löslichen Salze der 50 Grm. Rohsoda in 1 Liter oder 1000 C. C. Flüssigkeit enthalten. Man giesst aus der Literflasche die Hälfte (500 C. C.) in einen Messkolben, welcher genau 500 C. C. bis an die Marke oder den Theilstrich fasst; durch mehrmaliges Zurückgiessen bewirkt man eine genaue Mischung der Flüssigkeit, welche selbstverständlich ganz homogen sein soll. Bei dieser Gelegenheit ist es nützlich, zu gleicher Zeit das specifische Gewicht oder den Aräometergrad der Lösung zu bestimmen.

Die 500 C. C. Lösung werden nun in eine vorher tarirte Platin- oder dünne eisenblecherne Schale gegossen und mit vieler Vorsicht, dass nichts verloren geht durch Verspritzung, zur Trockne abgedampft und die Schale sammt Inhalt endlich bis 300° (bis zum ganz schwachen Rothglühen) erhitzt. Man wählt zweckmässig eine Schale von circa 250 C. C. Inhalt, welche auf dem Wasserbad oder auf einer erhitzten Platte erwärmt wird. So wie die Lösung verdampft, schüttet man aus dem $^1/_2$-Literkolben neue Flüssigkeit nach, bis alle 500 C. C. Lösung in der Schale sich befinden. Ist die Concentration so weit vorgeschritten, dass die Flüssigkeit sich mit einer Salzhaut bedeckt, so stellt man die Schale in einen Trockenkasten, welcher nach und nach von 100° auf 150° erhitzt wird; hierbei darf die Lösung nie ins Kochen kommen; nach und nach verwandelt sie sich in eine Salzmasse. Hierauf wird die Schale mit einem Deckel bedeckt und auf freies Feuer oder auf eine rothglühende Platte gestellt, um das vollständige Austrocknen zu bewirken. Sollte etwas Salz an die untere Seite des Deckels spritzen, so wird dasselbe am Ende mit einem Messer in die Schale abgestrichen.

Das Gewicht der Schale sammt Inhalt, nach Abzug der Tara der Schale, ergiebt das Gewicht der löslichen Salze, welche in 25 Grm. Rohsoda enthalten waren. Dieses Gewicht mit 4 multiplicirt, giebt den Procentgehalt der Rohsoda an löslichen Salzen.

Man hatte in 1 Liter oder 1000 C. C. Lösung die löslichen Salze von 50 Grm. Rohsoda; mithin sind in 100 C. C. oder $^1/_{10}$ Liter Lösung die Salze von $\frac{50}{10} = 5$ Grm. Rohsoda und da 500 C. C. zur Trockne verdampft wurden, entspricht der Salzgehalt 5×5 Gr. $= 25$ Gr. Rohsoda. Von den noch übrig bleibenden 500 C.C. Lösung werden nun jedesmal 100 C.C. $= 5$ Grm. Rohsoda zu den folgenden Bestimmungen verbraucht.

2) Um die Alkalinität festzustellen, werden die 100 C.C. in eine wenigstens 500 C. C. haltende Kochflasche gegossen, die Flüssigkeit auf 70°—80° C. erhitzt und nun nach und nach Normalschwefelsäure (per Liter 49 Grm. SO_4H_2 enthaltend) hinzugesetzt. Bewirkt der Zusatz der Säure keine lebhafte Kohlensäureentwicklung mehr, so giesst man

einige Tropfen blaue Lacmustinctur in den Kolben, und fügt wieder Normalschwefelsäure hinzu, bis die Flüssigkeit nicht mehr blau, aber röthlich erscheint. Man erhitzt dann zum Kochen, wodurch gewöhnlich die blaue Färbung wieder hergestellt wird (weil durch Kochen das gebildete doppeltkohlensaure Natron unter Kohlensäureentwicklung in alkalinisch reagirendes einfach kohlensaures Natron verwandelt wird): hierauf giebt man wieder einige Tropfen Normalschwefelsäure hinzu, bis röthliche Färbung erscheint, kocht wieder und fährt so fort, bis die Rothfärbung der Flüssigkeit selbst beim Kochen permanent bleibt.

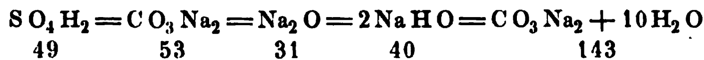
Sollte man zu viel Normalschwefelsäure zugesetzt haben, so kann mit Normalalkali bis zum anfangenden Blauwerden der Flüssigkeit zurücktitrirt werden. Da gleiche Volumina Normalsäure und Normalalkali sich genau neutralisiren, so zieht man einfach die beim Zurücktitriren gebrauchten C. C. Normalalkali von der Zahl der C. C. Normalschwefelsäure ab.

Man erfährt so die Quantität Schwefelsäure, welche zur Neutralisation der in 5 Grm. Rohsoda enthaltenen löslichen alkalinischen Salze nöthig war. Diese Quantität mit 20 multiplicirt, giebt die Quantität Schwefelsäure oder die Alkalinitätprocente nach *Decroizilles* der in 100 Grm. Rohsoda enthaltenen Salze.

Es seien z. B. zur Neutralisation der 100 C. C. Lösung (5 Grm. Rohsoda entsprechend) 40 C. C. Normalschwefelsäure verbraucht worden. Da 1 Liter = 1000 C. C. derselben 49 Grm. SO_4H_2 (Schwefelsäuremonohydrat) enthielten, so ist in 1 C. C. 0,049 Grm. SO_4H_2, in 40 C. C. 1,96 Grm. SO_4H_2 enthalten.

Die Alkalinität von 5 Grm. Rohsoda wird also durch 1,96 Grm. SO_4H_2 repräsentirt und in Folge ist die Alkalinität von 100 Rohsoda $= 20 \times 1,96 = 39,2$ Grm. SO_4H_2 oder $39^0,2$ *Decroizilles*.

Es kann nun diese Alkalinität nach Belieben durch einfache Rechnung in Procente von trocknem kohlensaurem Natron CO_3Na_2, von Natriumoxyd Na_2O, von Natronhydrat $NaHO$, von krystallisirten wasserhaltigen Sodakrystallen $CO_3Na_2 + 10H_2O$ u. s. w. umgewandelt werden, wobei man nur auf die Sättigungscapacität der Säure nach folgenden Gleichungen und correspondirenden Zahlen Rücksicht zu nehmen braucht.



$$\underset{49}{SO_4H_2} = \underset{53}{CO_3Na_2} = \underset{31}{Na_2O} = \underset{40}{2NaHO} = \underset{143}{CO_3Na_2 + 10H_2O}$$

Die Zahlen sind die Aequivalente der Substanzen und stellen in Grammen ausgedrückt die Quantität derselben dar, welche in 1 Liter Normalflüssigkeiten gelöst sind. Man bemerkt leicht, dass diese Zahlen alle die $^1/_2$ Atomgewichte (nach den neueren Theorien und Formeln) repräsentiren.

Um nun in dem gegebenen Beispiel die Alkalinität von $39^0,2$ *De-*

croizilles durch kohlensaures Natron CO_3Na_2 auszudrücken, hat man folgende Berechnungen auszuführen:

$$49\,SO_4H_2 : 53\,CO_3Na_2 = 39^0{,}2\ SO_4H_2 : x = 42{,}40\ \text{Grm.}\ CO_3Na_2\,.$$

100 dieser Rohsoda könnten also 42,40 % trocknes kohlensaures Natron oder Sodasalz liefern.

Wollte man die Alkalinität 39⁰,2 *Decroizilles* durch Natronhydrat (NaHO) ausdrücken, so hätte man folgende Rechnung auszuführen.

$$49\,SO_4H_2 : 40\,NaHO = 39{,}2\,SO_4H_2 : x' = 32\ \text{Grm.}\ NaHO\,.$$

100 der Rohsoda könnten also 32 % geschmolzenes Natronhydrat liefern, u. s. w.

Durch im Voraus berechnete Tabellen werden die Rechnungen sehr vereinfacht oder selbst ganz unnöthig gemacht.

Eine Vereinfachung wird auch dadurch erreicht, dass man statt eines willkürlichen Gewichtes der zu bestimmenden Substanz ein Gewicht wählt, welches das Aequivalent repräsentirt oder mit demselben wenigstens in einem sehr einfachen Verhältniss steht.

Hätte man z. B. von der Rohsoda statt 5 Grm. oder den damit correspondirenden 100 C. C. Lösung 5,3 Grm., das heisst 106 C. C. Lösung genommen, so hätten die verbrauchten C. C. Normalschwefelsäure direct den Procentgehalt an trocknem kohlensaurem Natron CO_3Na_2 angegeben. Dies ist augenscheinlich, wenn man bedenkt, dass 53 Grm. CO_3Na_2 durch 49 Grm. SO_4H_2, welche in 1 Liter = 1000 C. C. Normalsäure enthalten sind, genau neutralisirt werden. 5,3 Grm. CO_3Na_2 werden also, wenn sie rein sind, 100 C. C. Normalsäure in Anspruch nehmen. Die Zahl der verbrauchten C. C. Normalsäure wird also auch den Procentgehalt der unreinen Soda an reinem CO_3Na_2 angeben.

In der That sieht man, dass wenn in dem gegebenen Beispiel 100 C. C. Lösung der Rohsoda 40 C. C. Normalschwefelsäure erfordert haben, so hätten 106 C. C. alkalinischer Lösung $\frac{40 \times 106}{100} = 42{,}4$ C. C. Normalsäure erfordert. Diese Zahl drückt aber sogleich die Alkalinität der Rohsoda in kohlensaurem Natron repräsentirt aus.

3) Bestimmung der Kausticität.

100 C. C. der Lösung = 5 Grm. Rohsoda werden in einem Kochkolben mit einem Ueberschuss einer Lösung von neutralem Chlorbaryum versetzt und das Gemisch beinahe zum Kochen erhitzt, um den flockigen, leichten Niederschlag von kohlensaurem Baryt in einen körnigen, schweren, sich leicht absetzenden und leicht auszuwaschenden zu verwandeln.

Es setzt sich hierbei das kohlensaure Natron mit Chlorbaryum in unlöslichen kohlensauren Baryt und lösliches neutrales Chlornatrium um:



$$CO_3Na_2 + Cl_2Ba = CO_3Ba + 2\,ClNa\,.$$

Wäre also in der Lösung die Alkalinität nur durch kohlensaures Natron bedingt, so würde die Flüssigkeit nach Zusatz des Chlorbaryums

ganz neutral geworden sein und absolut keine alkalinische Reaction mehr zeigen.

War aber ein Theil der Alkalinität durch kaustisches Natron oder durch Schwefelnatrium bedingt, so bleibt diese in der Lösung, weil selbst in der Voraussetzung, dass Natronhydrat und Schwefelnatrium sich mit Chlorbaryum umsetzen, sowohl Barythydrat als Schwefelbaryum in Wasser löslich sind.

Will man ganz sicher operiren, so wird filtrirt, der Niederschlag von kohlensaurem Baryt vollständig ausgewaschen und in der Gesammtflüssigkeit mit Normalschwefelsäure auf die gewöhnliche Art titrirt, bis leichte, durch Lacmus erkennbare Säuerung eintritt.

Indessen erhält man auch, für die Technik, genügend genaue Resultate, wenn die Titration bei Gegenwart des kohlensauren Baryts in der Flüssigkeit vorgenommen wird. Die durch Lacmustinctur rein blau gefärbte Lösung bleibt blau bis zum Augenblicke, wo nach Sättigung des Baryumhydrats und des Schwefelbaryum der kohlensaure Baryt durch die Säure beginnt angegriffen zu werden. So wie dies geschieht, nimmt die Lösung statt einer blauen eine deutlich röthlichviolette Färbung an, welche mit einiger Uebung leicht erkannt werden kann.

So wie dieselbe eintritt, muss mit dem Säurezusatz aufgehört werden.

Aus der Zahl von C. C. Normalsäure, welche verbraucht wurden, berechnet man die Quantität der darin enthaltenen Schwefelsäure SO_4H_2 und diese mit 20 multiplicirt, ergiebt die Kausticität der Laugen von 100 Rohsoda.

Man habe z. B. 5 C. C. Normalschwefelsäure verbraucht für 5 Grm. Rohsoda, so würden für 100 Rohsoda 100 C. C. Normalschwefelsäure nöthig gewesen sein. Diese 100 C. C. enthalten aber 4,9 Grm. SO_4H_2. — Die Kausticität ist also 4^0,9 *Decroizilles*.

4,9 Grm. Schwefelsäure entsprechen 4 Grm. Natronhydrat.

Zieht man die Kausticität von der gesammten Alkalinität ab, also 4,9 von 39,2, so erhält man als Differenz $39,2 - 4,9 = 34,3$ die Quantität Schwefelsäure, welche nöthig ist, um das in der Lösung wirklich vorhandene kohlensaure Natron zu sättigen. Da 49 SO_4H_2 entsprechen 53 CO_3Na_2, so ergeben 34,3 SO_4H_2 eine Quantität CO_3Na_2 gleich

$$\frac{34,3 \times 53}{49} = 37,08$$ trocknes kohlensaures Natron.

Unsere als Beispiel gewählte Rohsoda würde also auf 100 Theile 48 lösliche Salze liefern, wovon 37,08 kohlensaures Natron CO_3Na_2,

	37,08	kohlensaures Natron CO_3Na_2,
	4,00	Natronhydrat mit Schwefelnatrium,
der Rest	6,92	bestände hauptsächlich aus ClNa
	48,00	

und SO_4Na_2.

4) **Bestimmung der löslichen Schwefelverbindungen, resp. des Schwefelnatriums.**

100 C. C. der Lösung = 5 Grm. Rohsoda werden in einem Kochkolben mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, das Ganze erhitzt und hierauf so lange $^1/_{10}$ Normalsilberlösung hinzugefügt, als sich noch ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber Ag_2S bildet. Hierbei muss der Kolben mit seinem Inhalt häufig stark umgeschüttelt werden, um das Absetzen des Niederschlages und das Klären der Flüssigkeit zu befördern. Gegen das Ende bewirkt ein Tropfen Silberlösung nicht mehr einen eigentlichen Niederschlag, sondern nur eine bräunliche Färbung, welche andeutet, dass der Saturationspunkt nahezu erreicht ist.

Da alle Silbersalze, mit Ausnahme des Schwefelsilbers, in überschüssigem Ammoniak löslich sind und die heisse Flüssigkeit nach einigem Schütteln in kurzer Zeit sich vollständig klärt, so ist diese Methode praktisch leicht ausführbar. Die $^1/_{10}$ Normalsilberlösung (salpetersaures Silber) enthält per Liter = 1000 C. C. 10,8 Grm. Silber. Da nun Ag_2S entspricht Na_2S, so folgt daraus, dass 10,8 Grm. Silber entsprechen 3,9 Schwefelnatrium. Jeder C. C. $^1/_{10}$ Normalsilberlösung entspricht also 0,0039 Grm. Schwefelnatrium.

Hätte man z. B. 10 C. C. Normalsilberlösung verbraucht, so würden in 5 Grm. Rohsoda 0,039 Grm. Schwefelnatrium, in 100 Grm. Rohsoda 20 mal mehr, also 0,78 Grm. Na_2S enthalten sein. Diese können, ohne merkbaren Fehler, in die oben angegebenen 4,00 (Natronhydrat mit Schwefelnatrium) eingeführt werden, da 39 Schwefelnatrium exact 40 Natronhydrat correspondiren.

5) **Bestimmung der Chlorverbindungen, resp. des Chlornatriums.**

100 C. C. der Lösung = 5 Grm. Rohsoda werden in einem Kochkolben mit verdünnter reiner Salpetersäure leicht übersättigt, dann auf circa 80° erwärmt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt, um das Entweichen oder die Zerstörung des Schwefelwasserstoffs zu befördern, ohne dass Chlorwasserstoffsäure oder Chlor entweichen kann (was beim Kochen zu befürchten wäre).

Hierauf wird mit $^1/_{10}$ normaler Silberlösung titrirt, wie es Seite 127 angegeben ist. Die $^1/_{10}$ Normalsilberlösung enthält per Liter 10, 8 Grm. Silber, welche 5,85 Grm. Chlornatrium entsprechen. 1 C. C. $^1/_{10}$ Silberlösung entspricht also 0,00585 Grm. ClNa.

Aus der Zahl der verbrauchten C. C. Silberlösung lässt sich also die Menge Cl Na leicht berechnen, welche in 5 Grm. Rohsoda enthalten war, und diese Menge mit 20 multiplicirt, giebt die Procente Cl Na von 100 Rohsoda.

Gesetzt, man hätte 40 C. C. $^1/_{10}$ Normalsilberlösung verbraucht, so enthielten die 5 Grm. Rohsoda $40 \times 0,00585$ Grm. ClNa = 0,234 Grm.

ClNa, und in 100 Rohsoda 20 × 0,234 Gr. = 4,680 Grm. ClNa enthalten.

Will man die Rechnungen vermeiden, so kann man sich natürlich auch eine andere Silberlösung bereiten, von welcher z. B. 1 C. C. entsprechen würde 0,01 Grm. Chlornatrium. Eine solche Silberlösung müsste 18,462 Grm. Silber im Liter enthalten.

Die Zahl der verbrauchten C.C. von dieser Silberlösung würde die Zahl von Centigrammen Chlornatrium angeben, welche in der Lösung sich befanden. Im gegebenen Beispiel würde man 23,4 C.C. von dieser zweiten Silberlösung verbraucht haben für die 100 C.C. Lösung von 5 Grm. Rohsoda, woraus ebenfalls ein Gehalt von 4,68 % der Rohsoda an Chlornatrium sich ergäbe.

Statt zu titriren kann man auch das Chlorsilber filtriren, bei 120° trocknen und wägen.

6) Bestimmung der Schwefelsäure, resp. des schwefelsauren Natrons.

100 C.C. Lösung = 5 Grm. Rohsoda werden im Kochkolben mit reiner Chlorwasserstoffsäure übersättigt; sollte sich ein permanenter Niederschlag etc. z. B. von Kieselsäure bilden, so muss derselbe abfiltrirt und ausgewaschen werden.

[In allen ähnlichen Fällen kann die Operation, unbeschadet der Genauigkeit der Resultate, sehr abgekürzt werden, indem man nur 50 C.C. abfiltrirt, und mit denselben sogleich operirt. Es muss aber natürlich nachher die Menge des auf diese Art gefundenen schwefelsauren Natrons, um dessen Procentgehalt der Rohsoda zu erhalten, nicht mit 20, sondern mit 40 multiplicirt werden, weil 50 C. C. der Lösung nur $2^1/_2$ Grm. Rohsoda entsprechen.]

Nehmen wir aber an (was übrigens gewöhnlich der Fall ist), dass die Flüssigkeit nach Uebersättigen mit Salzsäure hell und klar bleibt, so setzt man eine Lösung von Chlorbaryum im Ueberschuss hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade, lässt den Niederschlag von schwefelsaurem Baryt sich gut absetzen, bringt ihn aufs Filtrum, wäscht gut aus, trocknet ihn und bestimmt endlich sein Gewicht.

233 SO_4Ba entsprechen 142 SO_4Na_2 oder 100 schwefelsaurer Baryt correspondiren 60,94 schwefelsaurem Natron. Aus der gefundenen Menge SO_4Ba lässt sich also leicht die Quantität SO_4Na_2 berechnen, welche in der 100 C.C. Lösung enthalten, wobei man ganz wohl das einfache Verhältniss von 100 : 61 annehmen darf.

Da aber das Filtriren, Waschen, Trocknen und Wägen von SO_4Ba sehr umständlich ist und viel Zeit in Anspruch nimmt, begnügt man sich in der Technik sehr oft mit der Bestimmung des Volumens des Niederschlags von SO_4Ba.

Man verfährt hierbei folgendermaassen:

Der Inhalt des Kolbens, nachdem der Niederschlag von schwefel-

saurem Baryt sich gebildet hat und er auf dem Wasserbad etwa eine halbe Stunde erwärmt worden war, wird in ein hohes ziemlich enges Becherglas geschüttet und der Kolben mit etwas warmem Wasser ausgespült.

Man lässt das Becherglas an einem warmen Orte einige Stunden (3—4) stehen, so dass SO_4Ba Zeit hat sich vollständig abzusetzen und die überstehende Flüssigkeit ganz hell und klar ist. Diese wird nun mit einer Pipette oder mittelst eines Hebers ziemlich vollständig abgezogen, mit der Vorsicht aber, dass der Niederschlag von SO_4Ba nicht aufgerührt und nichts davon weggenommen wird. Nachdem dies geschehen, wird nun der SO_4Ba gut aufgerührt und vom Becherglas in einen sehr engen, aber hohen graduirten Cylinder gegossen. Mit der Spritzflasche werden die letzten Spuren von SO_4Ba in denselben Cylinder nachgespült. Dieser letztere muss eng genug sein, dass $^1/_{10}$ C.C. noch bequem abgelesen werden können.

Man lässt den Cylinder etwa 12 Stunden stehen, wobei durch zwei- oder dreimaliges leichtes Aufklopfen auf den Tisch die Vereinigung des Niederschlags von SO_4Ba im untern Theile des graduirten Cylinders befördert wird.

Man liest dann das Volumen des Niederschlags von SO_4Ba ab, von welchem man auf sein Gewicht schliesst. Das Verhältniss von Volumen zu Gewicht wird dadurch empirisch gefunden, dass man 10—12mal, nachdem das Volumen des SO_4Ba bestimmt worden war, den Niederschlag auf ein Filtrum bringt, auswäscht, trocknet, glüht und wägt.

Wenn man stets mit derselben Menge Flüssigkeit operirt, dieselbe Zeit erwärmt, stehen lässt, u. s. w., kurz dieselben Bedingungen stets einhält, so werden die Resultate vergleichbar und für die technische Praxis hinreichend genau.

Man kann übrigens auch andere Bestimmungsmethoden der Schwefelsäure anwenden, wie z. B. diejenigen, welche Seite 125 und 126 angegeben sind.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, wie die 1000 C.C. Flüssigkeit, welche beim Auslaugen von 50 Grm. Rohsoda erhalten wurden, zur Verwendung gekommen sind.

500 C.C. dienten zur Bestimmung der Quantität löslicher Salze und dann jedesmal 100 C.C. zur Bestimmung der Alkalinität, der Kausticität, des Schwefelnatriums, des Chlornatriums und endlich des schwefelsauren Natrons.

Es können natürlich noch vielerlei andere analytische Methoden zur Anwendung kommen und es mögen daher einige derselben hier noch kurz erwähnt werden.

Will man in einer Rohsoda nur die Alkalinität und die Schwefelverbindungen bestimmen, so kann man folgendermassen verfahren.

$^3/_{10}$ Aequivalent oder $3 \times 5{,}3$ Grm. $= 15{,}9$ Grm. gepulverte Roh-

soda werden in einem Kolben mit 300 C.C. lauwarmem Wasser behandelt und 200 C.C. Lösung abfiltrirt.

100 C.C. der filtrirten Lösung werden mit Normalschwefelsäure und Lacmus wie oben angegeben bis zum Rothwerden titrirt.

1 C.C. verbrauchte Normalsäure = 1 % CO_3Na_2 (trocknes Natriumcarbonat).

Andere 100 C.C. der filtrirten Lösung werden schwach mit reiner Essigsäure angesäuert, mit Stärkekleister und $^1/_{10}$ Normaliodlösung bis zur bleibenden blauen Färbung (Iodstärke) versetzt. Durch diese Operation erhält man die Quantität der Schwefelverbindungen, resp. des Schwefelnatriums.

1 C. C. verbrauchte $^1/_{10}$ Iodlösung = 0,039 Na_2S. Von der bei der vorhergehenden Titration verbrauchten Normalschwefelsäure werden die Anzahl C.C. der Iodlösung durch 10 dividirt (weil $^1/_{10}$ Normaliodlösung angewendet wurde) abgezogen, da bei der Bestimmung der Alkalinität in Form von Natriumcarbonat das Schwefelnatrium mit dem Carbonat mitgemessen wurde.

Die Analyse einer concentrirten Rohlauge könnte man folgendermassen vornehmen.

Mit Normalsäure und Lacmus wird auf ihre Alkalinität gemessen, das Natriumsulfid in Abzug gebracht.

1 C.C. Normalsäure = 0,053 Na_2CO_3 (trocknes Salz)
= 0,143 $Na_2CO_3 + 10H_2O$.

10 C.C. werden mit Essigsäure leicht angesäuert, Stärkekleister zugesetzt und mit $^1/_{10}$ Iodlösung bis zum Stehen der blauen Farbe versetzt.

Dadurch erfährt man die Natriumsulfid- und Natriumhyposulfitmenge.

20 C.C. werden in einem Kolben mit Mangan- oder Zinksulfat versetzt, um den Schwefel des Natriumsulfids als Mangan- oder Zinksulfid zu fällen, auf 200 C.C. verdünnt, filtrirt, 100 C.C. mit Essigsäure schwach übersättigt, Stärke zugesetzt und mit $^1/_{10}$ Iodlösung das Natriumhyposulfit gemessen.

1 C.C. $^1/_{10}$ Iodlösung = 0,0158 Grm. $Na_2S_2O_3$.

Die angewendete Iodlösung von der vorhin verbrauchten subtrahirt, giebt das Iod, welches von dem Natriumsulfid gebunden wurde:

1 C.C. $^1/_{10}$ Iodlösung = 0,0039 Grm. Na_2S.

Um das Chlornatrium zu bestimmen, werden 10 C.C. mit Essigsäure bis zur schwach vorherrschenden alkalinischen Reaction versetzt, Kaliumchromatlösung als Indicator zugesetzt und mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung bis zur bräunlichen Nüance des Niederschlags titrirt.

Die Schwefelsäurebestimmung wird nach dem Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure und Zusatz von Normalbaryumchlorid in Ueberschuss ganz, wie in Cap. VI. S. 125 und 126 angegeben, vorgenommen.

1 C.C. Normalbaryumlösung $= 0,04$ Grm. SO_3
$= 0,049$ Grm. H_2SO_4.

Um die **Kausticität** der Soda, von Natronhydrat und Schwefelnatrium herrührend, zu bestimmen, setzt man zur Lösung Chlorbaryum in Ueberschuss, alle Kohlensäure des Natriumcarbonats wird als Baryumcarbonat gefällt, und in der Flüssigkeit kann dann die Kausticität alkalimetrisch bestimmt werden.

Enthält die Soda Schwefelnatrium, so muss vor der Probe dasselbe durch Zusammenreiben der Soda mit Zinkcarbonat unschädlich gemacht werden.

In Stelle des Schwefelnatriums ist natürlich im Filtrat Natriumcarbonat eingetreten, so dass es in Abzug von der wahren Alkalinitätsmenge zu bringen ist. Das Schwefelnatrium ist folglich besonders zu bestimmen.

Zusammenstellung von Analysen von verschiedenen bei der Verdampfung, Calcinirung und Raffination erhaltenen Producte nach Brown.

Bestandtheile	Sodasalz	Calcinirte Soda	Raffinirtes Salz	Raffinirte Soda	Doppelt raffin. Soda	Calcin. Soda aus Krystallen
Kohlensaures Natron	68,90	71,61	79,64	84,00	87,86	98,12
Natronhydrat	14,43	11,23	2,71	1,06	0,28	—
Schwefelsaures Natron	7,01	10,20	8,64	8,56	9,76	1,07
Schwefligsaures -	2,23	1,11	1,23	Spur	—	—
Unterschwefliges -	Spur	Spur	Spur	—	—	—
Schwefelnatrium	1,31	—	Spur	—	—	—
Chlornatrium	3,97	3,05	4,12	3,22	—	0,74
Natronaluminat	1,01	0,92	1,17	1,01	0,71	—
Kieselsaures Natron	1,03	1,04	1,23	0,98	0,31	—
Unlösliches	0,81	0,31	0,97	0,71	0,49	—

Nach dem Gehalt der Soda an trocknem Natroncarbonat wird die Soda *n*-**procentig** oder *n*-**grädig** bezeichnet. Im Nachstehenden geben wir eine tabellarische Zusammenstellung der **alkalimetrischen Grade** der verschiedenen Länder.

Die erste Columne dieser Tabelle enthält Procente von Natron oder Natriumoxyd Na_2O, berechnet nach dem richtigen Aequivalent oder halbem Atomgewicht des Natrons, nämlich 31. Sie stimmen mit dem überein, was man in Frankreich *Gay-Lussac*'sche Grade nennt. Die zweite Columne giebt die Mengen von kohlensaurem Natron [CO_3Na_2] an, welche den Natron (Na_2O) quantitäten der ersten Columne entsprechen. In Deutschland, Russland etc. wird die calcinirte Soda nach dem procentigen Gehalt an kohlensaurem Natron verkauft. Die **dritte** Columne enthält die Procente an Natron Na_2O nach der englischen Probe, welche auf das alte, im Sodahandel bisher noch beibehaltene Ae-

quivalent oder halbe Atomgewicht des Natrons, 32, gegründet ist. Die vierte Columne zeigt die entsprechenden Grade des *Decroizilles*-schen Alkalimeters an, welche in Frankreich und einigen andern Theilen des Continents angewendet werden. Die *Decroizilles*'schen Grade geben an, wie viel Gewichtstheile Schwefelsäure-Monohydrat von 100 Theilen der untersuchten Substanz neutralisirt werden.

Procente von Natron (Na_2O)	Kohlensaures Natron (Na_2CO_3)	Englische Grade	Grade nach *Decroizilles*	Procente von Natron (Na_2O)	Kohlensaures Natron (Na_2CO_3)	Englische Grade	Grade nach *Decroizilles*
30,0	51,29	30,39	47,42	54,0	92,32	54,71	85,35
30,5	52,14	30,90	48,21	54,5	93,18	55,22	86,14
31,0	53,00	31,41	49,00	55,0	94,03	55,72	86,93
31,5	53,85	31,91	49,79	55,5	94,89	56,23	87,72
32,0	54,71	32,42	50,58	56,0	95,74	56,71	88,52
32,5	55,56	33,92	51,37	56,5	96,60	57,24	89,31
33,0	56,42	33,43	52,16	57,0	97,45	57,75	90,10
33,5	57,27	33,94	52,95	57,5	98,31	58,26	90,89
34,0	58,13	34,44	53,74	58,0	99,16	58,76	91,68
34,5	58,98	34,95	54,53	58,5	100,02	59,27	92,47
35,0	59,84	35,46	55,32	59,0	100,87	59,77	93,26
35,5	60,69	35,96	56,11	59,5	101,73	60,28	94,05
36,0	61,55	36,47	56,90	60,0	102,58	60,79	94,84
36,5	62,40	36,98	57,69	60,5	103,44	61,30	95,63
37,0	63,26	37,48	58,48	61,0	104,30	61,80	96,42
37,5	64,11	37,99	59,27	61,5	105,15	62,31	97,21
38,0	64,97	38,50	60,06	62,0	106,01	62,82	98,00
38,5	65,82	39,00	60,85	62,5	106,86	63,32	98,79
39,0	66,68	39,51	61,64	63,0	107,72	63,83	99,58
39,5	67,53	40,02	62,43	63,5	108,57	64,33	100,37
40,0	68,39	40,52	63,22	64,0	109,43	64,84	101,16
40,5	69,24	41,03	64,01	64,5	110,28	65,35	101,95
41,0	70,10	41,54	64,81	65,0	111,14	65,85	102,74
41,5	70,95	42,04	65,60	65,5	111,99	66,36	103,53
42,0	71,81	42,55	66,39	66,0	112,85	66,87	104,32
42,5	72,66	43,06	67,18	66,5	113,70	67,37	105,11
43,0	73,52	43,57	67,97	67,0	114,56	67,88	105,90
43,5	74,37	44,07	68,76	67,5	115,41	68,39	106,69
44,0	75,23	44,58	69,55	68,0	116,27	68,89	107,48
44,5	76,08	45,08	70,34	68,5	117,12	69,40	108,27
45,0	76,95	45,59	71,13	69,0	117,98	69,91	109,06
45,5	77,80	46,10	71,92	69,5	118,83	70,41	109,85
46,0	78,66	46,60	72,71	70,0	119,69	70,92	110,64
46,5	79,51	47,11	73,50	70,5	120,53	71,43	111,43
47,0	80,37	47,62	74,29	71,0	121,39	71,93	112,23
47,5	81,22	48,12	75,08	71,5	122,24	72,44	113,02
48,0	82,07	48,63	75,87	72,0	123,10	72,95	113,81
48,5	82,93	49,14	76,66	72,5	123,95	73,45	114,60
49,0	83,78	49,64	77,45	73,0	124,81	73,96	115,39
49,5	84,64	50,15	78,24	73,5	125,66	74,47	116,18
50,0	85,48	50,66	79,03	74,0	126,52	74,97	116,97
50,5	86,34	51,16	79,82	74,5	127,37	75,48	117,76
51,0	87,19	51,67	80,61	75,0	128,23	75,99	118,55
51,5	88,05	52,18	81,40	75,5	129,08	76,49	119,34
52,0	88,90	52,68	82,19	76,0	129,94	77,00	120,13
52,5	89,76	53,19	82,98	76,5	130,79	77,51	120,92
53,0	90,61	53,70	83,77	77,0	131,65	78,01	121,71
53,5	91,47	54,20	84,56	77,5	132,50	78,52	122,50

E. Prüfung der Potasche und Werthbestimmung derselben.

Die im Handel vorkommende Potasche besitzt ja nach ihrer Abstammung eine etwas verschiedene Zusammensetzung. Man unterscheidet: Holzasche, Rübenpotasche oder Schlempekohle, Wollschweisspotasche und Potasche aus Chlorkalium nach dem *Leblanc*'schen Verfahren dargestellt. Letztere wird augenblicklich in bedeutenden Mengen fabricirt und in grosser Reinheit in den Handel gebracht. Die ersteren Potaschen sind weniger rein und enthalten selten mehr wie 50 bis 60 % kohlensaures Kali. Ausser diesem finden sich in denselben in grösseren Mengen: schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kohlensaures Natron und zuweilen, besonders in der Rübenasche, kieselsaures und phosphorsaures Kali, jedoch in geringer Menge. Nicht selten enthalten die rohen Potaschen auch geringe Mengen von Schwefelkalium und Cyankalium und in dem im Wasser unlöslichen Theile stets Kieselerde, Kohle, Eisenoxyd, Thonerde und kohlensauren Kalk.

Die Untersuchung der Potaschen kann im Allgemeinen so geschehen, wie im Capitel VII. D. (Prüfung der Soda) angegeben ist. Für die Werthbestimmung der Potasche genügt es jedoch den Gehalt an Unlöslichem, kohlensaurem und schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, kohlensaurem Natron und Wasser zu bestimmen. Ausnahmsweise wird auch wohl das phosphorsaure Kali und die lösliche Kieselsäure in den Aschen bestimmt. Ob eine hochgradige Potasche oder eine Rohpotasche der Untersuchung unterliegt, ändert an dem Gange derselben wenig, und nur das Quantum der Potasche, welches der Analyse unterworfen wird, ist gewöhnlich um so grösser, je reiner dieselbe ist. Für Rohpotaschen genügen 5 Grm. zur Analyse, bei reinen oder raffinirten Potaschen werden zweckmässig 10 Grm. zu derselben verwendet. Der Gang der Analyse ist nun folgender:

5 Grm. gepulverte Schlempekohle oder Rohpotasche werden in ca. 50 C. C. kochendem Wasser gelöst, die Lösung durch ein bei 130° getrocknetes Filter filtrirt und mit kochendem Wasser vollständig ausgewaschen. Das Filter mit dem Rückstand wird vorsichtig abgesaugt, oder durch behutsames Pressen zwischen Filtrirpapier von dem grössten Theile der anhängenden Flüssigkeit befreit, dann bei 130° getrocknet und aus dem Mehrgewicht der Procentgehalt an Unlöslichem berechnet. Bei weissen Potaschen, die also frei von Kohle sind, kann der unlösliche Rückstand durch vorsichtiges Erhitzen und Glühen in einem Platintiegel ohne vorheriges Trocknen bestimmt werden. Das Filtrat wird auf 500 C. C. verdünnt und davon:

1) 100 C. C. mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurer Silberlösung gefällt. Das ausgewaschene Chlorsilber wird getrocknet und auf Chlorkalium umgerechnet. Statt dessen kann das Chlor auch, wie im vorigen Abschnitt D. angegeben, titrimetrisch bestimmt werden.

2) 100 C. C. werden mit Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt. Aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt wird durch Umrechnen desselben auf schwefelsaures Kali der Gehalt desselben gefunden.

3) 25 C. C. (bei raffinirten Potaschen genügen 10 C. C.) werden in einer Porzellan- oder Platinschale mit Salzsäure angesäuert, Platinchlorid zugesetzt und zur Trockne verdampft, dann mit Alkohol von 90% übergossen und das Kaliumplatinchlorid auf ein bei 120° getrocknetes Filter abfiltrirt und bestimmt. Aus der Menge desselben ergiebt sich durch einfache Rechnung das Gewicht des Gesammtkaliums in der Potasche. Subtrahirt man von demselben das Gewicht des Kaliums, welches in dem gefundenen schwefelsauren Kali und Chlorkalium enthalten ist, und rechnet man den bleibenden Rest auf kohlensaures Kali um, so ist dadurch der Gehalt desselben in der Rohpotasche bestimmt.

4) 100 C.C. werden mit Normalschwefelsäure titrirt und die gefundene Alkalinität auf kohlensaures Kali berechnet. Von der gefundenen Menge wird das Gewicht des wirklich in der Potasche vorhandenen und nach 3) bestimmten kohlensauren Kalis subtrahirt und der bleibende Rest an kohlensaurem Kali auf kohlensaures Natron umgerechnet.

Der Wassergehalt der Potasche wird bei weissem oder raffinirtem Salz durch schwaches Glühen in einem Platintiegel ermittelt. Bei Potaschen, die noch organische Substanzen oder Kohle enthalten, geschieht dieses durch Trocknen bei 150 bis 160°. Drei bis fünf Grm. genügen zu dieser Bestimmung.

Soll in der Potasche ausnahmsweise die Phosphorsäure oder die lösliche Kieselsäure bestimmt werden, so geschieht dieses nach den in Capitel VI. bei Phosphorsäure und Kieselsäure angegebenen Methoden. Die vorhandene Phosphorsäure wird dann als dreibasisch phosphorsaures Kali in die Analyse eingeführt.

VIII. Capitel.

Die alkalischen Erden und ihre Verbindungen.

A. Erkennungsmittel der alkalischen Erden und Prüfung auf die in ihren Verbindungen vorkommenden Verunreinigungen und Verfälschungen — Untersuchung der Mörtel, Kalke und Cemente.

§ 44. Barytverbindungen.

1. Das Barytwasser, 2. Chlorbaryum, 3. der salpetersaure Baryt und 4. der kohlensaure Baryt haben Anwendung in

der analytischen Chemie und chemischen Technik als Erkennungs- und Fällungsmittel für Schwefelsäure, einige auch für Kohlensäure u. s. w. Es dient ferner 5. der chlorsaure Baryt in der Feuerwerkerei und 6. das Schwefelbaryum zum Abscheiden von Arsen- und Stickstoffsäuren aus der Schwefelsäure. (Es wird zuweilen das unmittelbare Product, welches durch Glühen von Schwerspathpulver mit organischen Stoffen, Kohle, Kolophonium etc. erhalten wird, angewandt; dies enthält gewöhnlich unverbrannte Theile und noch unzersetzten Barytspath, ist darum nicht vollständig löslich. Das Gelöste ist nicht reines Schwefelbaryum, sondern Schwefelwasserstoffschwefelbaryum mit Barythydrat.) Endlich 7. der Barytspath, Schwerspath, schwefelsaure Baryt, als Farbe für sich oder als Zusatz zu andern weissen Deckfarben, namentlich dem Bleiweiss, und zu gewissem Steinzeug und Glassorten.

Der Barytspath ist selten frei von Eisenoxyd, von Strontianerde und Kalkerde. Diese Beimengungen theilen sich, weil er meistens dazu dient, um alle andern Barytverbindungen daraus herzustellen, den genannten Barytpräparaten gewöhnlich mit, und es kommen hierzu die Verunreinigungen, die von der Bereitung herrühren.

1) Das Eisen lässt sich in den Barytverbindungen nachweisen durch Lösen in Wasser, oder Behandeln der unlöslichen mit Salzsäure, wodurch das Eisen gelöst wird; die Lösung giebt mit Auflösung von Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag, im Falle Eisen vorhanden war.

2) Der Strontian und seine Verbindungen werden in den entsprechenden Barytverbindungen nachgewiesen *a*) in den Präparaten 1, 3, 4, 5 und 6 durch Versetzen mit Salzsäure und Abdampfen zur Trockne, oder *b*) im Salz 2 durch blosses Trocknen, oder *c*) in der Verbindung 7, dem Schwerspath, durch Kochen des Pulvers mit Lösung von kohlensaurem Natron, heisses Filtriren, Versetzen des gut ausgewaschenen Rückstandes mit Salzsäure und Abdampfen zur Trockne. Das trockne Salz besteht in allen Fällen nun aus Chlorbaryum, dem vielleicht Chlorstrontium beigemengt ist. Man übergiesst die Pulver mit starkem Alkohol, rührt längere Zeit um, filtrirt und zündet das Filtrat, in einer Porzellanschale befindlich, unter stetem Bewegen an. Zeigt die Flamme karminrothe Ränder, so beweist das die Gegenwart von Strontian. Im Chlorbaryum giebt sich das Chlorstrontium und Chlorcalcium auch dadurch zu erkennen, dass das damit verunreinigte Salz leicht Feuchtigkeit anzieht.

3) Kalkerde und deren Verbindungen werden erkannt durch Fällen einer Lösung der Baryterdeverbindungen (1, 2, 3, 5 und 6 sind löslich in Wasser, 4 ist löslich in Salzsäure, 7 wird ebenso behandelt wie zur Nachweisung des Strontians) mit Schwefelsäure, Kochen, Filtriren, Versetzen der klar durchgelaufenen Flüssigkeit mit Ammoniak und Zusetzen einer Lösung von doppelt kleesaurem Kali oder von kleesaurem Ammoniumoxyd. Es erfolgt, wenn Kalkerde zugegen ist (oft erst nach einiger Zeit) ein weisser, in Essigsäure nicht löslicher Niederschlag.

4) Alkalische und andere Salze werden nachgewiesen durch das Verfahren, das zum Auffinden des Kalks genannt worden, d. h. durch vollständiges Fällen mit Schwefelsäure, Kochen, Filtriren und Verdampfen des Filtrats, wobei kein Rückstand bleiben darf. Bleibt ein solcher, so ist er weiter zu untersuchen.

5) Die löslichen Barytpräparate mit Salzsäure etwas angesäuert, und der mittelst Salzsäure gelöste kohlensaure Baryt sollen mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt keine Niederschläge von schwermetallischen Schwefelverbindungen geben (Schwefelblei z. B.).

6) Alle die namhaft gemachten Barytverbindungen sollen schön weiss (Schwefelbaryum gelblich) sein, die 1, 2, 3 und 5 sollen in Wasser, das 4 in reiner Salz-, Salpeter- oder Essigsäure vollkommen löslich sein. 6 scheidet bei Zusatz einer Säure unter Schwefelwasserstoffgeruch zuweilen Schwefelniederschlag aus; mit Ausnahme dieser Trübung ist es vollkommen löslich.

7) Es können auch Verunreinigungen eines Baryterdesalzes mit einem andern vorkommen, z. B. des salpetersauren Baryts mit Chlorbaryum, zu deren Auffindung die Prüfung auf die betreffenden, mit dem Baryt verbundenen Säuren, im genannten Fall also der Chlorwasserstoffsäure, vorzunehmen ist.

Der Hauptcharakter der löslichen Barytverbindungen ist (wie die unlöslichen löslich zu machen sind, ist bei Nachweisung des Strontians, siehe 2 gezeigt) deren vollständige Fällbarkeit mit Schwefelsäure und jedem löslichen schwefelsauren Salze, und die Unlöslichkeit des entstandenen weissen Niederschlags in Wasser und allen Säuren. Sie werden auch durch Kieselfluorwasserstoffsäure, selbst aus verdünnten Lösungen, wenn denselben ein gleiches Volum Alkohol zugesetzt worden, gefällt.

Die Bestimmung des Baryts siehe am Schlusse des Capitels.

§ 45. Strontian und seine Verbindungen.

Mehrere Strontiansalze, das Chlorstrontium und der salpetersaure Strontian haben Anwendung in der Lustfeuerwerkerei. Sie verhalten sich im Allgemeinen ganz ähnlich wie die entsprechenden Baryumverbindungen.

Es möchten die entsprechenden Kalkerde- und Baryterdeverbindungen hauptsächlich diejenigen Körper sein, die sich den Strontianpräparaten beigemengt finden.

Gegen Schwefelsäure und schwefelsaure Salze verhalten sich die löslichen Strontianverbindungen analog den entsprechenden Barytverbindungen.

Bringt Kieselfluorwasserstoffsäure einen Niederschlag

hervor, so deutet dies auf Baryt oder Kalk. Gypslösung soll in etwas verdünnter Strontiansalzlösung erst nach einiger Zeit einen Niederschlag hervorbringen; erfolgt er sogleich, so deutet dies Baryt an.

Die Strontiansalze auf Platindraht in die Gasflamme oder Weingeistflamme gehalten, färben diese roth, am besten erfolgt dies mit Chlorstrontium. Dies letztere Salz ist in absolutem Weingeist etwas löslich. Schwefelsaurer Strontian in feingepulvertem Zustande mit Lösung von doppelt kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Ammoniumoxyd zusammengebracht, wird nach kurzer Zeit in kohlensauren Strontian zerlegt; schwefelsaurer Baryt nicht.

Ihre Bestimmung siehe am Schlusse des Capitels.

§ 46. Kalkerde und ihre Verbindungen.

I. **Untersuchung des gebrannten Kalks**, der Cemente, der zum Bauen dienenden Kalksteine, besonders auf ihre Tauglichkeit zu hydraulischen Mörteln.

Die Kalkerde, der gebrannte Kalk, Aetzkalk, wird bekanntlich erhalten durch Glühen der kohlensauren Kalkerde, ein Process, den man im Grossen ausführt, und Kalkbrennen nennt. Selten kommt reine kohlensaure Kalkerde beim Kalkbrennen in Anwendung; es dienen vielmehr gewöhnlich diejenigen Arten des natürlich vorkommenden kohlensauren Kalkes, die als ganze Gebirgsmassen sich finden, und die man im täglichen Leben mit dem Namen Kalkstein, Kreide, oder Marmor bezeichnet, und die je nach Farbe, Dichtigkeit, Korn u. s. w. verschieden sind. Auch Muschelschalen dienen zuweilen zum Darstellen von ätzendem Kalk.

Der Aetzkalk hat mannichfaltige Anwendungen in der Technik, und einige sind darunter, für welche es wichtig ist, denselben frei von Beimengungen zu haben, während andere unter den gewöhnlichen Beimengungen nicht leiden, ja theilweise sogar deren bedürfen. Um ätzende fixe Alkalien und Ammoniak zu bereiten, sowie zu andern chemischen Operationen, ist es, wenn nicht absolut nöthig, doch erwünscht, dass der Aetzkalk rein sei. Gut ist dies auch, wenn er in der Seifensiederei, Bleicherei, Färberei, Gerberei, Zuckersiederei, Gasbereitung, Glasfabrication und als Polirmittel gebraucht werden soll. Weniger wesentlich sind kleine Verunreinigungen für seinen Gebrauch zum Maueranstrich und Mörtel, ja im letztern Falle sind einzelne fremde Substanzen, wenigstens zu bestimmten Verwendungen, wie wir sehen werden, ganz erwünscht. Ein reiner kohlensaurer Kalk liefert beim Brennen einen Aetzkalk, der keine fremden Beimengungen enthalten darf, mit wenig Wasser unter Erhitzung zerfallen, und mit mehr Wasser einen fettigen Brei darstellen muss. Die letzte Eigenschaft kommt auch jenen gebrannten Kal-

ken zu, die nur geringe Mengen fremder Beimengungen enthalten; sie heissen fette Kalke.)

Aetzkalk, der eine grössere Portion fremder Substanzen — Thon, Magnesia, Eisenoxyd — enthält, löscht sich weniger leicht, zerfällt nicht gut, nimmt weniger Wasser auf und giebt einen körnigen Brei — wird darum magerer Kalk genannt. Die Eigenschaft aber, sich ungern zu löschen, kann auch von der Art des Brennens, nicht nur von den Beimengungen herrühren. Kalk, der unvollkommen gebrannt, aus welchem daher nicht alle Kohlensäure ausgetrieben ist, löscht sich nicht gut; ebenso verhält sich der sehr stark gebrannte Kalk, wenn er viele der genannten fremden Beimengungen enthält, die dadurch etwas zusammensintern; man nennt solchen Kalk todtgebrannt.

Noch in anderer Beziehung kann sich der gebrannte Kalk verschieden gegen das Wasser verhalten; es giebt gewisse Kalke, die, unter Wasser gebracht, nach längerer Zeit damit erhärten; man nennt sie hydraulische Kalke oder Cemente. Die erhärtende Eigenschaft eines Kalkes bei Anwendung unter Wasser hängt von einer gewissen Portion fremder — thon-, kieselhaltiger und alkalischer — Stoffe ab. Hydraulischer Kalk ist immer ein magerer Kalk. Cemente heissen auch gewisse pulverige kiesel- und thonhaltige Mineralsubstanzen, die einem fetten Kalk beigemengt ihm die Eigenschaft, unter Wasser zu erhärten, ertheilen (Trass, Puzzolane).

Die Untersuchung gebrannter Kalke und die des kohlensauren Kalkes, der Mergel etc. wird im Ganzen auf gleiche Weise ausgeführt. Handelt es sich um die Feststellung der wesentlichsten Eigenschaften eines gebrannten oder ungebrannten Kalkes, so reichen die nachfolgenden Versuche aus. Die Nachweisung jedes einzelnen Bestandtheiles dieser Mineralien siehe Capitel III.

1) Die Nachweisung und Bestimmung von Wasser ist bei gebrannten Kalken, weil sie solches begierig aus der Luft anziehen und sich in ihren Eigenschaften dadurch ändern, ein nothwendiger Vorversuch. Es geschieht dies durch Abwägen einer kleinen Menge gepulverten Kalkes, Erhitzen über der Lampe, Abkühlen unter einer Glocke neben Chlorcalcium, und Wiederwägen. Auf ganz gleiche Art wird in Kalksteinen, Mergeln etc. die Feuchtigkeit bestimmt. Enthalten diese organische Stoffe, so darf nicht zu sehr erhitzt werden, und man bestimmt das Wasser nur bei einer Temperatur von 100° C.

2) Ob Kohlensäure in einem gebrannten Kalk sei, bei unvollkommenem Glühen zurückgeblieben oder aus der Luft angezogen, lässt sich durch die Erscheinung des Brausens bei Zusatz einer verdünnten Säure erkennen. Die Menge derselben in gebrannten und ungebrannten Kalken wird mit dem nachfolgenden Apparat bestimmt,

Es sind Fig. 52 zwei Kölbchen *A* und *B* mit möglichst runder Mündung und starkem Rand. Jedes hat einen doppelt durchbohrten Kork; in

die Durchbohrungen passen luftdicht: 1) die bis auf den Boden von *A* reichende Glasröhre *a*, 2) die nahe unter dem Kork von *B* mündende gerade Glasröhre *d*, und 3) die doppelt gekrümmte *c*, welche in *A* dicht unter dem Kork, in *B* nahe an dem Boden mündet. Die Kölbchen stehen möglichst nahe an einander. *A* soll etwa 50 C.C., *B* etwas weniger fassen. Man füllt zuerst in *B* den bauchigen Theil halb voll englischer Schwefelsäure; in *A* füllt man eine abgewogene Menge — einige Gramme — des fein gepulverten Kalkes, oder Mergels oder Mörtels etc., die vorher bei 100° getrocknet worden, fügt etwas Wasser zu und nun werden die Korke dicht geschlossen und das Ganze abgewogen. Die Oeffnung *b* des Röhrchens *a* wird mit einem Wachspfropf dicht verstopft.

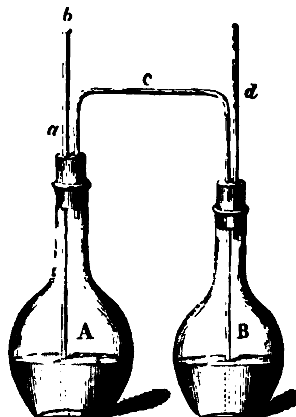


Fig. 52.

Wenn man mit dem Munde an der Röhre *d* Luft ansaugt, so verdünnt sich die Luft in *B* und ebenso in *A*, man sieht Luftblasen durch die Röhre *c* aus *A* nach *B* in die Schwefelsäure übertreten. Lässt man mit dem Ansaugen nach, so tritt die äussere Luft in *B* ein, und drängt Schwefelsäure nach *A* zu dem Kalk; dort wirkt sie zerlegend, die Kohlensäure entweicht durch *c* nach *B* und giebt dort die etwa mitgerissene Feuchtigkeit ab. Hört die Gasentwicklung auf, so saugt man aufs Neue bei *d* Luft an; der beschriebene Vorgang wiederholt sich nun und man fährt so lange fort, bis kein Brausen mehr bei neuem Eintritt von Schwefelsäure nach *A* erfolgt. Die Erwärmung durch den Zufluss der Schwefelsäure ist so gross, dass alle in der Flüssigkeit enthaltene Kohlensäure entweicht. Man löst den Wachspfropf bei *b* (legt ihn, wenn er bei der ersten Wägung mit gewogen worden, auf die Wage) und saugt nun bei *d* sogleich Luft an, — dies, um alle Kohlensäure (die schwerer als Luft ist) aus *A* und *B* durch Luft zu ersetzen, — und wägt aufs Neue ab, doch nicht eher, als bis *A* wieder erkaltet ist. Man kann bei dieser Abwägung viele Gewichte ersparen, und zugleich Ungenauigkeiten der Wage, die von Ungleicharmigkeit herkommen, vermeiden, wenn man die erste Wägung des Apparates durch Tariren mittelst eines Schälchens und Bleischrot z. B. vollzieht, und bei der zweiten Gewichte neben der Schale, die den Apparat trägt, zugiebt. Die Kohlensäure wird durch den Gewichtsverlust, den der ganze gefüllte Apparat erfährt, nachdem die Schwefelsäure auf das Kalkpulver eingewirkt, bestimmt; je ein Gewichtstheil Kohlensäure entspricht 2,27 kohlensaurem Kalk.

Auch die (Capitel VI.) bei Kohlensäure angegebenen Apparate können zur Kohlensäurebestimmung dienen, und sind diese dem eben beschrie-

benen Apparate, welche sich zur Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Alkalien besser eignet, deshalb vorzuziehen, weil bei diesen der Kalk durch Salzsäure zerlegt werden kann, welches viel leichter geschieht, als durch Schwefelsäure, die mit dem Kalk den unlöslichen schwefelsauren Kalk bildet.

3) Es findet sich in den Kalksteinen oft etwas organische Substanz. Durch Pulvern, Trocknen bei 100° C., Abwägen, starkes Erhitzen in offenem Tiegel, sodann wiederholtes Befeuchten mit einigen Tropfen der Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd, Trocknen, gelindes Erhitzen und Wiederwägen lässt sich die Menge derselben zu technischen Zwecken hinlänglich genau bestimmen.

4) Wie schon angegeben enthalten die Kalksteine, ja selbst ganz weisse Kreide (und die daraus durch Brennen gewonnenen Producte), selten nur kohlensaure Kalkerde. Sehr gewöhnlich finden sich darin Bittererde, Thonerde, Eisenoxyd, Alkalien, Kieselsäure und zuweilen ganz kleine Mengen von Phosphorsäure und Schwefelsäure. Unter diesen Substanzen sind hauptsächlich die Kieselsäure und Thonerde die Ursache, warum die meisten Kalksteine in verdünnten Säuren sich nicht vollständig lösen lassen. Dieselben können sich übrigens in einem Kalkgestein, im gebrannten eben so gut wie im ungebrannten, in zweierlei Zuständen befinden. Ein Theil kann sich in Säuren lösen, ein anderer unlöslich sein. Im Allgemeinen ist der Sachverhalt der, dass in ungebrannten Kalken die Hauptmasse des Kiesel- und Thongehaltes in verdünnten Säuren, z. B. Salzsäure, unlöslich ist (der in verdünnter Säure unlösliche Theil wird übrigens durch Kochen mit Schwefelsäure theilweise gelöst), und dass das Brennen den Erfolg hat, dass dadurch vieles von dem im ungebrannten Zustande in verdünnter Salzsäure Unlöslichen in den löslichen Zustand übergeht.

Die Frage: taugt ein Kalkstein oder Mergel im gebrannten Zustande als Mörtel zu Wasserbauten, wurde lange Zeit auf chemischem Wege äusserst einfach, auf Anleitung *Vicat*s, einer bedeutenden Autorität in der Lehre von den hydraulischen Kalken, entschieden wie folgt:

Oben ist gesagt worden, dass der Kalk durch Gehalt an thonigen Bestandtheilen die Eigenschaft der hydraulischen Mörtel erlange. Man kann einen solchen Kalk ansehen als ein Gemenge von kohlensaurer Kalkerde und Thon, worin der letztere in sehr wechselndem Verhältniss auftritt. Weil die kohlensaure Kalkerde (und Bittererde) sich in verdünnter Salzsäure unter Entweichen der Kohlensäure löst, der Thon darin aber unlöslich ist (dies ist grundzüglich das Verhalten, es geht aber in Wirklichkeit immer etwas von den thonigen Bestandtheilen mit in die Lösung, und von dem Kalk bleibt gewöhnlich ein kleiner Antheil beim Ungelösten zurück; *Saint-Claire Deville* empfiehlt deswegen Kochen mit Lösung von salpetersaurem Ammoniumoxd, wodurch nur der an die Kohlensäure gebundene Antheil Kalk- und Talkerde gelöst werden, die thonigen Bestand-

theile aber unangegriffen bleiben¹), bestand das einfache Mittel, über die Hydraulicität eines Kalksteins oder Mergels sich Aufschluss zu verschaffen, im Behandeln mit verdünnter Salzsäure, Filtriren, Trocknen und Abwägen des ungelösten Theils.

Vicat's Verfahren, immer noch häufig in Uebung bei den Bautechnikern, ist, da es über die Tauglichkeit eines Wassermörtels eine nur höchst ungefähre Aufklärung giebt, zu verwerfen. Es ist keineswegs genug mit der Mengebestimmung der in verdünnter Salzsäure unlöslichen Bestandtheile, denn diese selbst sind in Betreff ihrer Leistungen von zweierlei Natur. Ein Theil derselben erleidet durch das Brennen von der Kalkerde einen bestimmten Einfluss, er wird »aufgeschlossen«, d. h. in den Zustand gebracht, dass er nach dem Brennen in Salzsäure löslich ist, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass die salzsaure Lösung gebrannter Kalkmergel beim Abdampfen gallertartige Kieselerde ausscheidet, und dass beim Mengen mit Wasser die Kieselsäure mit der Kalkerde eine harte in Wasser unlösliche Verbindung eingeht. Der andere Theil, der in Salzsäure nicht löslich ist, besteht aus mechanischen Beimengungen oft ziemlich grosser Körnchen von Quarzsand und zertrümmerten kieselhaltigen Bestandtheilen. Es ist darum der Vorschlag jedenfalls eine Verbesserung: den fraglichen Kalkstein im Kalkofen brennen zu lassen und dann zu untersuchen, wobei sich zeigen muss, wie viel von den unlöslichen Bestandtheilen sich der aufschliessenden Einwirkung der Kalkerde beim Brennen entzogen hat. Wo Zeit und Hülfsmittel zu einer genaueren chemischen Untersuchung fehlen, die immerhin über noch sehr wichtige Verhältnisse Aufklärung zu geben hat, möchte folgendes Verfahren anzurathen sein.

Einige faustgrosse Handstücke aus verschiedenen Stellen der Gebirgsschicht, oder von verschiedenen Knauern, werden in zwei Theile getheilt und von jedem ein Theil zurückbehalten; die anderen Hälften werden in einen hessischen Tiegel gebracht und in einem Kalkofen mitgebrannt. Dies ist vielleicht der kürzere Zeit dauernden, aber heftigeren Erhitzung im Windofen oder Essenfeuer vorzuziehen, weil der Grad des Brennens, wie es für Kalk zu geschehen hat, weniger leicht verfehlt wird; doch lässt sich auch ein kleiner Ofen im Laboratorium anwenden. Die ungebrannten Stücke werden zu Pulver gestossen und innig gemengt. Von diesem Pulver wird die der Untersuchung zu unterwerfende Partie genommen, fein in einer Achatschale zerrieben (wenn man das Resultat auf trocknes Gestein reducirt erfahren will, zur Vertreibung des Wassers gelinde erhitzt) und nun mit nicht zu concentrirter Salzsäure übergossen und erwärmt. Der unlösliche Rückstand wird auf ein gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen, gut bei 100° C. getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr erfolgt, und sein Gewicht bestimmt. 2—4 Gramm reichen zu diesem Versuche hin.

Ganz in gleicher Weise wird mit den gebrannten Steinen verfahren.

Um aber die Resultate vergleichbar zu machen, d. h. um angeben zu können, der wievielste Theil der Thonsubstanz durch Brennen aufgeschlossen — in Salzsäure löslich — geworden ist, muss man auf gleiche Gewichte des ungebrannten Gesteins zurückführen. Dies lässt sich am einfachsten so erreichen, dass man das Gewicht der in den Tiegel gebrachten Stücke vor dem Brennen bestimmt hat, und nach dem Brennen wieder bestimmt. Wäre z. B. der Gewichtsverlust 35 Proc., so repräsentiren 65 Gewichtstheile des geglühten Gesteins 100 Gewichtstheile des nicht gebrannten, d. h. der in Salzsäure unlösliche Theil von 65 Gewichtstheilen der gebrannten Masse ist dasjenige, was in 100 Gewichtstheilen frischen Gesteins an mechanisch eingemengten oder durch Brennen unaufschliessbaren Bestandtheilen enthalten ist. Man kann ganz bequem jede Rechnung umgehen, wenn man vom frischen Gestein etwa 3 Gramm (300 Centigramm) zur Prüfung anwendet, und von dem gebrannten Gestein nicht dreimal 100 Centigramm, sondern dreimal so viele Centigramm, als Procente des Gesammtgewichtes nach dem Glühen geblieben sind. Z. B. im obigen Falle wären 3×65 Centigramm $=$ 1,95 Gramm zu nehmen; was darin unlöslich bleibt, entspricht dem Unaufgeschlossenen aus 300 Centigramm des frischen Gesteins. Werden beide Resultate durch 3 getheilt, so hat man die Procente.

Um die Resultate, die das geglühte Gestein ergab, vergleichbar zu machen mit denjenigen des ungeglühten, kann auch in folgender Weise verfahren werden. Man bestimmt nach den Methoden 1, 2 und 3 Feuchtigkeit, organische Substanz und Kohlensäure, summirt sie und zieht die Summe vom Rohgestein ab, drückt diesen Verlust in Procenten aus, betrachtet ihn als gleich demjenigen, was durch das Brennen verloren gegangen sein würde, und verfährt im Uebrigen wie angegeben.

Es bedarf keiner Erwähnung, dass bei Versuchen der Art immer zu rathen ist, einen controlirenden Versuch vorzunehmen, d. h. man verfährt mit einer andern Auswahl in zwei Hälften getheilter Stücke ebenso, weil nicht nur die Zusammensetzung von Stück zu Stück ungleich sein, sondern auch die Stärke des Brennens Unterschiede veranlassen kann. Wenn die Resultate nicht zu weit auseinander liegen, so ist der mittlere Werth zu suchen, und dieser wird der Wahrheit sehr nahe kommen. Wenn nur die Resultate mit dem ungebrannten Gestein sich nahe kommen, die vom gebrannten aber nicht, so belehrt dieses Verhalten über den Einfluss des Brennens, insofern, was sehr leicht ist, die wenigen chemischen Operationen zur Lösung richtig und in beiden Fällen gleich ausgeführt worden sind.

Ein anderer Mangel bleibt indessen diesen Versuchen immer anhaftend. Es ist dargethan worden, dass einen gewissen Einfluss auf die Hydraulicität thoniger Kalke nach dem Brennen ihr Alkaligehalt habe.

Man sollte deswegen, wenn immer möglich, den Betrag des Alkali-

gehaltes zu erfahren suchen. Zwar auch die Alkalien können Antheil an den zweierlei Zuständen nehmen, in welchen die Kiesel- und Thonerde neben dem Kalke vorkommen; es werden namentlich lockeren Mergeln immer Trümmer von Gesteinsmassen beigemengt sein, die auch nach dem Brennen der Einwirkung der Säuren widerstehen, aber nichtsdestoweniger alkalihaltig sind. Dieselben sind durch das Brennen nicht aufgeschlossen, weil entweder die Hitze nicht ausreichte, oder weil sie sich nicht in hinlänglich feiner Vertheilung befanden. Mag das Erste oder das Letzte der Fall sein: sie liefern nur geringen Beitrag zu den hydraulischen Eigenschaften des gebrannten Gesteins, und es liegt ausserhalb der Aufgabe dieser kürzern, den praktischen Gesichtspunkt festhaltenden Untersuchungsmethode, diese Gemengtheile ebenfalls zu zerlegen. Man führt dieselben als unlöslichen Rückstand in der Zusammenstellung auf.

Wichtig allein ist der Theil der Alkalien, der durch das Brennen in den löslichen Zustand übergegangen ist. Man kann diese hinreichend genau auf folgendem Wege bestimmen, indem man 40—50 Gramm des gebrannten Kalksteins mit Wasser in einer Schale reibt (solche, die erhärten, werden mit kohlensaurem Wasser, d. h. destillirtem Wasser, in das man Kohlensäure geleitet hat, angerieben) und in die nach einigem Stehen vom Bodensatz abgezogene Flüssigkeit einen Strom von Kohlensäure (aus Kreide und Salzsäure in dem beim Schwefelwasserstoff, Capitel II. angegebenen Apparat zu entwickeln) leitet, so dass der Kalk in kohlensaure Kalkerde verwandelt wird, die Flüssigkeit abdampft, den Rückstand in Wasser löst, filtrirt, das klare Filtrat unter Zusatz überschüssiger Salzsäure verdampft und das Gewicht des Rückstandes (aus Chlorkalium und Chlornatrium bestehend) bestimmt.

Klarern Aufschluss giebt jedenfalls die ausführliche quantitative Analyse sowohl des rohen Gesteins als der gebrannten Masse.

Unmittelbarer als auf chemischem Wege wird die Güte eines Cements oder hydraulischen Kalkes durch Versuche über seine Erhärtungsdauer und seinen Erhärtungsgrad geprüft. Eine solche Prüfung ist umsoweniger zu umgehen, als die chemische Untersuchung, selbst wenn sie ganz vollständig auf jeden einzelnen Bestandtheil ausgeführt worden wäre, doch Täuschungen veranlassen kann.

Es kann nämlich ein natürliches oder künstliches Gemenge von thoniger und kalkiger Masse ganz den Anforderungen entsprechend zusammengesetzt sein und nach dem Brennen einen guten Cement oder einen hydraulischen Kalk darstellen. War es aber nach dem Brennen längere Zeit der Luft ausgesetzt gelegen, so kann Feuchtigkeit und Kohlensäuregehalt derselben es verändert, ja unbrauchbar gemacht haben.

Ist nur Kohlensäure aufgenommen worden, so kann durch nochmaliges Glühen, wodurch diese vertrieben wird, geholfen werden. Aber das Wasser hat einen andern nachtheiligen Einfluss, der nicht so leicht beseitigt werden kann: es geht nämlich in seiner Gegenwart im Cement

gerade das Nämliche vor, was damit vorgeht, wenn er zu einem Wasserbau verwendet wird. Die Kieselsubstanz und Kalkerde bilden unter seiner Vermittelung ein wasserhaltiges Silicat miteinander, und wenn auch diese Verbindung nur unvollkommen ist, so kann doch deren Entstehen das Erhärten der Masse beim Mischen mit Wasser hindern.

Die Versuche über das Erhärten der Cemente werden nach *Pasley* am zweckmässigsten in nachfolgender Weise angestellt:

Erste Regel. Man mischt (vollkommen fein gepulverten) Cement mit gerade so viel Wasser, dass man denselben zu Kugeln formen kann, und macht sich 4 oder 5 Probebällchen daraus, doch nicht grösser als 1 Zoll im Durchmesser.

Sie werden nun, während sie anziehen, warm (heiss sollen sie nicht werden). Wenn sie wieder kalt geworden sind, was bei gutem, nicht zu schnell anziehendem Cement nach einer halben Stunde der Fall sein wird, so legt man sie in Gefässe mit Wasser. Wenn sie nun unter Wasser fort und fort härter werden, und im Verlaufe eines Tages oder auch zweier Tage innen und aussen sehr hart geworden sind, was ebenfalls mit den übrigen, die nicht unter Wasser gewesen sind, der Fall sein muss, so ist der Cement gut. Haben die Ballen in dieser Zeit keine grosse Härte durch und durch erreicht, so ist der Cement schlecht und darf nicht verwendet werden.

Zweite Regel. Wenn die Probekugeln im Wasser nicht erhärten wollen, so muss man sehen, ob dieser Fehler von abgestandenem, oder wirklich schlecht gemachtem, oder auch verfälschtem Cement herrühre. Man legt zu diesem Zwecke die oben besprochenen Ballen, nachdem sie trocken geworden, in einen gewöhnlichen Schmelztiegel und macht sie in einem Kohlenfeuer rothglühend, bis sie nicht mehr mit Säure brausen.

Man reibt dann die nochmals gebrannten Kugeln in einer Reibschale zum feinsten Pulver und formt dieses mit Wasser wieder zu Kugeln. Verhalten sie sich dann in der Luft und Wasser gemäss 1, so ist dies ein Zeichen, dass der Cement ursprünglich gut war, aber durch Einwirkung feuchter Luft abgestanden sei.

Wird dagegen der Cement auch durch das wiederholte Brennen nicht besser, so ist es ein Zeichen, dass das ursprüngliche, zum Cement verwendete Material schlecht gewesen, oder dass bei künstlichem Cement die Mischungsverhältnisse nicht gut getroffen waren, oder dass guter Cement mit Erde oder andern wohlfeilen Materialien verfälscht worden sei.

Ein guter Cement soll volumenbeständig sein, d. h. ein dünner, auf Glas oder Dachziegel ausgegossener Kuchen von reinem Cement, unter Wasser gelegt, darf nach längerer Beobachtungszeit durchaus keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen. (Treiben des Cementes.)

Der Cement muss so fein gemahlen sein, dass eine Probe desselben

auf einem Siebe von 900 Maschen pro Quadratcentimeter höchstens 25% Rückstand hinterlässt.

Da die obigen Versuche auf die Härte der Wassermörtel nicht messbare Resultate liefern, und die Härte nicht immer in Proportion steht mit der Festigkeit, so ist zu empfehlen, da, wo man es auszuführen im Stande ist, Proben auf Festigkeit anzustellen.

Diese können in mehrfacher Weise ausgeführt werden. *a*) Man macht wenigstens drei Mischungen abgewogener Mengen Cements und scharfen Sandes in verschiedenen Gewichtsverhältnissen 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 und 1 : 4, formt Stücke wie grosse Backsteine daraus, legt dieselben 3 bis 5 Tage unter Wasser, legt sie dann mit den beiden Enden auf zwei parallele horizontale Eisenschienen von für alle Versuche gleicher Entfernung, legt eine dritte quer über die Mitte des Steins und hängt an starken Drähten an die herausragenden Enden des dritten Stabes einen Kasten, den man allmählich mit Sand füllt. Der Kasten hängt nur wenige Zolle vom Boden entfernt; man wägt den Sand + Kasten und Henkel, nachdem der Stein durch deren Gewicht zerbrochen worden. Die Zerbrechungsfestigkeit ist proportional den zum Brechen nöthigen Gewichten.

b) Man legt die auf gleiche Weise gefertigten Steine zwischen Kolbenplatte und Pressplatte einer hydraulischen Presse und zählt die Kolbenhübe, die nöthig sind, um sie zu zerdrücken. Betons: Mischungen von Cement, Kalk, Sand und Kies können ebenfalls so geprüft werden.

c) Man fügt 6 Backsteine mittels des Cements zu einem Steinbalken zusammen, lässt diesen nach dem Trocknen 3 bis 6 Tage in Wasser liegen, bringt ihn dann hohlliegend auf 2 Eisenschienen unter die hydraulische Presse, zerdrückt den Balken und untersucht die Bruchflächen, ob sie mehr im Innern der Steine oder an den Fugen liegen. Die hierzu dienenden Backsteine müssen von möglichst gleicher Beschaffenheit sein.

d) Der Cement wird auf Zugfestigkeit geprüft, indem Probekörper aus Cement und Sand von 5 Quadratcentimeter Querschnitt mit dem von *Frühling* und *Michaelis* angegebenen Zerreissungsapparate zerrissen werden. Guter Cement soll mit 3 Theilen reinem scharfem Sande versetzt nach 28 Tagen Erhärtung (1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser) eine Minimalzugfestigkeit von 8 Kgr. pro Quadratcentimeter besitzen. Bei schnell bindenden Cementen kann jedoch diese Zugfestigkeit in der angegebenen Zeit nicht beansprucht werden.

Der zu verwendende Normalsand von bestimmter Korngrösse wird gewonnen, indem man gewöhnlichen reinen Sand zuerst durch ein Sieb von 60 Maschen, und darauf durch ein solches von 120 Maschen pro Quadratcentimeter siebt, und so die gröberen und feineren Beimengungen entfernt. Die Probekörper, welche nach dem Herausnehmen aus dem Wasser sofort geprüft werden müssen, werden in Metallformen auf folgende Weise dargestellt. Letztere werden auf befeuchtete Blätter Filtrir-

papier, welche auf einer Metall- oder Marmorplatte liegen, gestellt, und nun die Mischung von 250 Grm. Cement, 750 Grm. Sand und 100 Grm. Wasser in der Form eines steifen Mörtels hineingebracht. Man füllt so viel ein, dass die Masse gewölbt übersteht, und schlägt mit einem eisernen Spatel von 150 bis 200 Grm. Gewicht anfangs schwach, dann stärker den überstehenden Mörtel in die Formen so lange ein, bis dieselben dicht und fest gefüllt sind. Nach hinreichender Erhärtung werden die Proben aus der Form genommen und wie angegeben geprüft. Neben der 28 Tage-Probe kann auch eine solche von 7 Tagen mit der Sandmischung und mit reinem Cement zum Vergleich vorgenommen werden.

Endlich können noch Versuche über die Wasserdichtigkeit gemacht werden. Man hat bei Hafenbauten in Havre diese in folgender Weise angestellt. Cylinder von 0,1 Meter Durchmesser und 0,15 Meter Höhe aus 1 Gewichtstheil Cement mit 2, 3, 4, 5, 6 und 7 Gewichtstheilen Sand mit der nöthigen Wassermenge geformt, unter Wasser erhärtet, wurden neben einander, jeder zwischen 2 Metallplatten, deren obere in der Mitte eine Dülle hatte, fest gedichtet eingespannt, und die 6 Düllen mit Bleiröhren verbunden, die mit einem 5 Meter höher stehenden Wassergefäss communicirten. Unter jeden Cylinder wurde ein Gefäss gestellt und nach 3 bis 4 Tagen die Wassermengen gemessen, die sich in den Gefässen gesammelt hatten. Die Cylinder standen unter gleichem Druck von Wassersäulen und ihre Wasserdichtigkeit kann umgekehrt proportional den durchgesickerten Wassermengen angenommen werden.

II. **Schwefelsaurer Kalk** (im wasserhaltigen Zustand Gyps). Absichtliche Verfälschungen werden bei dieser wohlfeilen Substanz kaum vorkommen; die dem Mineral beigemengten fremden Bestandtheile sind in geringer Menge darin vorkommend kaum einer Anwendung hinderlich, in grösserer Menge aber gewöhnlich leicht an den äusseren Merkmalen erkennbar, weswegen solche Beimengungen und ihre Auffindung hier übergangen werden können. Es kann vorkommen, dass gebrannter Gyps nicht, wie er sollte, Wasser aufnimmt und damit erhärtet. Dies kann herkommen von zu heftigem Brennen, wobei die kleinsten Theilchen etwas zusammenbacken, oder von unvollständigem Brennen, so dass noch zuviel Wasser darin zurückblieb. Die Wassermenge kann bestimmt werden durch Abwägen einiger Gramme des Pulvers, Erhitzen in einem Tiegel und Wiederwägen. Ungebrannter Gyps enthält zwischen 20 und 21 Procent Wasser; ein gebrannter Gyps soll höchstens noch einen Wassergehalt von 5 bis 8 Procent zeigen.

III. **Phosphorsaure Kalkerde.** Hauptbestandtheil der Knochenasche und als solche in Anwendung.

Die Knochenasche soll in Salzsäure und Salpetersäure vollkommen löslich sein (sie ist es nicht, wenn Thon oder Sand beigemengt sind). Mit destillirtem Wasser übergossen und unter öfterem Umrühren damit stehen gelassen soll sie nur wenig an dasselbe abgeben und die Lösung das Lac-

muspapier nicht röthen, das Curcumapapier nur schwach bräunen, die Lösung nur einen sehr schwachen Niederschlag in Kalkwasser erzeugen (keine Pflanzenasche enthalten), auch keinen Niederschlag auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Chlorbaryum geben, was Zumischung von Gyps verrathen würde. Mit Säuren braust sie, doch darf diese Erscheinung nicht sehr heftig sein, da nur bis 4 Proc. kohlensaure Salze darin enthalten sind. Wird eine abgewogene Menge Knochenasche in den Apparat, der zur Kohlensäurebestimmung der Mörtel u. s. w. dient, gebracht, und zur Austreibung der Kohlensäure damit verfahren, wie dort angegeben, so soll der Gewichtsverlust höchstens 3 Proc. betragen. Eine grössere Menge Kohlensäure verriethe Zusatz von Kreide oder kalkigem Gestein (das Weitere im Capitel XXXVI.).

IV. **Chlorcalcium** soll farbsos, in Wasser leicht und vollständig, auch in Weingeist löslich sein, die Lösung soll das Curcumapapier nicht bräunen, erhitzt soll sich nichts verflüchtigen, nach Zusatz von gebranntem Kalk oder Natronlauge und Erhitzen darf sich kein Ammoniakgeruch zeigen. Die Auflösung darf mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt sich nicht bräunen, und auf Zusatz von etwas Aetzammoniak keinen Niederschlag erzeugen.

V. **Fluorcalcium,** Flussspath. Die nicht selten im natürlichen Flussspath vorkommende Beimengung von Quarz wird, wenn sie etwas bedeutender wird, an der grösseren Härte und an andern äussern Merkmalen leicht erkannt, sie schadet in geringer Menge nichts bei der gewöhnlichen Anwendung des Flussspaths zum Glasätzen. Man kann auf Kieselsäuregehalt (Quarz) leicht prüfen, wenn man eine Platinretorte (bestehend aus einem Tiegel mit gut schliessendem Deckel, der mit einem gebogenen hohlen Rohr versehen ist) besitzt. In dieselbe füllt man das Flussspathpulver mit dem 4fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, erwärmt gelinde und leitet das entweichende Gas in einen mit destillirtem Wasser gefüllten Platintiegel. Scheiden sich auf dem Wasser gallertartige Klümpchen (Kieselerdehydrat) aus, so enthält der Flussspath Quarz.

VI. **Schwefelcalcium** und **Schwefelwasserstoffschwefelcalcium.**

Das erstere zu technischen Anwendungen seltener als zu medicinischem Gebrauche, das letztere zuweilen als Enthaarungsmittel verwendet, sollen beide in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff löslich sein. Ersteres darf dabei nur wenig schwefelsaure Kalkerde ungelöst zurücklassen und nur unbedeutende Ausscheidung von Schwefelmilch zeigen: letzteres soll bei dieser Behandlung gar keinen Gyps, sondern nur fein vertheilten Schwefel, also eine nach dem Sammeln, Auswaschen, Trocknen und Erhitzen auf Platinblech vollständig sich verflüchtigende Masse zurücklassen. Die letztere Verbindung, oft aus den Kalkreinigern der Steinkohlen-Gasbeleuchtungsanstalten genommen, enthält immer kohlensauren Kalk. Man erkennt diesen durch Vermischen einer kleinen

Menge der Verbindung mit einer concentrirten Lösung von doppelt chromsaurem Kali, die im Ueberschuss vorhanden sein muss, und Zusatz von Schwefelsäure, wodurch, wenn ein Brausen entsteht, ohne dass Geruch nach Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure stattfindet, die Kohlensäure angezeigt ist. Ihre Menge (und somit die der kohlensauren Kalkerde) wird bestimmt wie oben S. 220 in diesem Capitel bei Untersuchung der Kalke und Mörtel angegeben worden.

VII. **Essigsaurer Kalk** ist ein weisses Salz (der aus Holzessig bereitete ist gelb bis bräunlich), soll in Wasser vollkommen und leicht löslich sein, sich auch in Weingeist leicht lösen lassen. Die wässrige Lösung verdünnt und mit etwas Salpetersäure versetzt soll mit salpetersaurer Silberoxydlösung keinen Niederschlag geben; erfolgt ein Niederschlag, so soll er sich in vielem Wasser lösen (das Gegentheil verräth Salzsäure), ebenso soll sie nicht mit Chlorbaryum getrübt werden (Schwefelsäure) und bei Zusatz von Schwefelwasserstoff sich nicht färben (Metalle: Blei — Kupfer). Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür und eine von Kaliumeisencyanid dürfen in einer mit reiner Salzsäure versetzten Lösung des essigsauren Kalkes keine blaue Färbung erzeugen (Eisen). Von Salzsäure, Schwefelsäure und Eisen ist indessen der essigsaure Kalk selten ganz frei. Das Eisen darf zu gewissen Anwendungen, z. B. in der Färberei, nur in geringer Menge sich zeigen. Der Wassergehalt dieses Salzes ist sehr verschieden, da es in trockner Luft schon Krystallwasser verliert; dies entweicht bei 100° C. vollständig. Man bestimmt den Wassergehalt durch Pulvern, Abwägen, Trocknen in einer Temperatur von 100° C. und Wiederwägen; der Verlust ist Wasser. Zur Bestimmung der Essigsäure in dem essigsauren Kalk werden 5 Grm. desselben in einer kleinen tubulirten Retorte mit 50 C.C. Wasser und ebensoviel Phosphorsäure von 1,2 spec. Gew. unter Benutzung eines *Liebig*'schen Kühlers bis zur dicklichen Flüssigkeit abdestillirt, und hierauf die Destillation durch Einleiten directen Dampfes so lange fortgesetzt, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr sauer reagiren. In dem Destillate wird durch Normalnatronlauge die Menge der Essigsäure bestimmt, nachdem man sich von der Abwesenheit der Salzsäure und Phosphorsäure überzeugt hat.

Ein sehr charakteristisches Verhalten aller in Auflösung gebrachten Kalksalze ist: dass sie auf Zusatz von Kleesäure und etwas Ammoniak selbst bei sehr starker Verdünnung weisse Niederschläge geben, die in Essigsäure unlöslich sind. Auch der schwerlösliche Gyps giebt diese Reaction.

Die Bestimmung der Kalkerde und ihre Trennung von andern Körpern siehe am Schlusse dieses Capitels.

§ 17. Bittererde und ihre Verbindungen.

I. **Gebrannte Magnesia**, als Putzpulver und zu andern untergeordneten technischen Zwecken gebraucht, soll mit Säuren nicht brausen (Kohlensäure), an Wasser keine salzigen Theile abgeben, befeuchtet sich nicht stark erhitzen, und die neutrale, mit einer Säure bewirkte, etwas verdünnte Lösung darf, mit Salmiaklösung vermischt, auf Zusatz von Kleesäure und Ammoniak keinen Niederschlag geben (Kalkerde). Dieselbe soll sich in verdünnter Schwefelsäure vollständig lösen, und die Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden (Blei).

II. **Kohlensaure Bittererde**, als Farbenverdünnungsmittel, zu Putz- und Zahnpulvern und zu chemischen Zwecken angewandt, soll mit dem Unterschiede, dass Säuren ein Brausen hervorbringen, sich ebenso verhalten.

III. **Schwefelsaure Bittererde** dient, ausser ihrer medicinischen Anwendung, nur zur Darstellung anderer chemischen Präparate. Das Salz soll farblos und vollkommen in Wasser löslich sein. Eine etwas verdünnte, kalte wässrige Lösung des Salzes darf durch doppelt kohlensaures Kali nur sehr wenig getrübt werden. Mit Kohle gemengt, auf Kohle mit dem Löthrohr erhitzt darf es kaum merkliche hepatische Eigenschaften bekommen. Zeigt sich beim Befeuchten der geglühten erkalteten Masse mit einer Säure Schwefelwasserstoffgeruch, so ist eine Beimengung von Glaubersalz verdächtig und ist auf dasselbe näher zu prüfen. Man löst eine gewogene Menge des Salzes in Wasser und setzt Barytwasser (oder Schwefelbaryum) zu, so lange ein Niederschlag erfolgt, man erwärmt nun das Gemisch und filtrirt. Ist im Filtrat überschüssiger Baryt enthalten, so wird er durch etwas kohlensaures Ammoniumoxyd gefällt, wieder filtrirt, das Filtrat abgedampft und zuletzt im Platintiegel oder in einer Platinschale stark erhitzt. Es darf, wenn das Bittersalz rein war, kein alkalischer Rückstand bleiben. Oft kommt fein krystallisirtes Glaubersalz anstatt des Bittersalzes in den Handel; die Lösung desselben giebt mit kohlensaurem Natron keinen Niederschlag, während concentrirte Bittersalzlösung einen ganz steifen Brei damit bildet.

Erkennen lassen sich die Bittererde und ihre Salze, indem man sie vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, dann mit etwas salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet, und nochmals erhitzt, wobei sie eine blassrothe Färbung annehmen. Ihre Lösungen werden, mit Salmiak versetzt, durch phosphorsaures Natron unter Zusatz von etwas Ammoniak gefällt. Es entsteht ein weisser Niederschlag von Magnesiahydrat, wenn einem neutralen Bittererdesalz ein Ueberschuss von klarem Kalkwasser zugesetzt wird.

B. Bestimmung und Trennung der alkalischen Erden von einander und von anderen Basen.

§ 48. Viele Salze der alkalischen Erden sind in Wasser, die meisten, wie die phosphorsauren, kohlensauren, arsensauren, borsauren, kleesauren, weinsauren u. a. in verdünnten Mineralsäuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure, löslich; unlöslich oder sehr schwer löslich auch in Säuren sind die schwefelsauren Verbindungen von Baryt, Strontian und Kalk, man verwandelt sie in kohlensaure Salze durch feines Pulvern und Schmelzen mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Natron, Ausziehen mit Wasser und Aussüssen des Rückstandes. Die ausgewaschenen kohlensauren Salze werden nun in Salpetersäure oder in Salzsäure gelöst. Kommen die alkalischen Erden als Bestandtheile unlöslicher Silicate vor, so schliesst man sie nach den Capitel VI. bei Kieselsäure angegebenen Methoden auf.

Durch die qualitative Analyse muss vor Allem dargethan sein, ob Basen der Gruppen II. und III. (Capitel III.) neben den alkalischen Erden vorkommen, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung oder durch Schwefelammonium fällbar sind. Wie diese abzuscheiden sind, ist in Capitel IX. und X. B. angegeben. Besonders zu beachten sind aber dabei folgende Fälle: Ist in der sauren Lösung der alkalischen Erden Phosphorsäure oder Kleesäure enthalten, so müssen diese zuerst entfernt werden, weil sonst neben Phosphorsäure diese Basen sämmtlich, neben Kleesäure die Baryt-, Strontian- und Kalkerde von Schwefelammonium gefällt werden. Aus kleesauren Salzen ist die Säure leicht zu entfernen durch Glühen der trocknen Substanz und Aufnehmen des Rückstandes in Salzsäure, Salpetersäure oder Salpetersalzsäure, je nach der Natur des Glührückstandes. Wie die Phosphorsäure abzuscheiden sei, ist in Capitel VI. bei der Bestimmung der Phosphorsäure angegeben. Fand man bei der qualitativen Analyse, dass sich Chromoxyd unter den Basen befindet, so fällt die Trennung durch Schwefelammonium nicht ganz genau aus, weil durch Schwefelammonium mit dem Chromoxyd etwas alkalische Erde gefällt wird. Man kann sich dadurch helfen, dass man die zur Trockne gebrachte Substanz) wenn man eine Lösung der Salze hatte) oder das Pulver derselben, wenn sie eine unlösliche ist, mit der doppelten Menge reinen kohlensauren Natrons und der 3fachen von Salpeter mengt und glüht, wodurch das Chromoxyd in Chromsäure umgewandelt wird. Siehe Capitel X. B. Chrom.

Sind neben den alkalischen Erden Alkalien in der Verbindung, so können Baryt-, Strontian- und Kalkerde von den letzteren und von der Bittererde auf die Weise geschieden werden, wie bei der Bestimmung und Trennung der Alkalien Capitel VII. B. 2. *c*) angegeben ist.

In der Lösung nach Abscheidung der Baryt-, Strontian- und Kalk-

erde wird die Bittererde durch phosphorsaures Natron gefällt, oder von den Alkalien auf dem in Capitel VII. angegebenen Wege getrennt.

Um Magnesia von Kali und Natron zu trennen, giebt *Th. Scheerer* folgende Methode an.

Die salzsaure Lösung, die auch Ammoniaksalze enthalten kann, wird in einer Platinschale nicht ganz zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einer grössern Menge oxalsauren Ammoniaks gemischt und schwach geglüht.

Beim Auskochen mit Wasser bleibt die Magnesia als kohlensaures Salz zurück, das Filtrat ist völlig frei von Magnesia. Durch kohlensaures Ammoniak lässt sieh das oxalsaure Ammon nicht ersetzen.

1) **Trennung und Bestimmung der Bittererde** durch phosphorsaures Natron wird in folgender Weise ausgeführt. Die Lösung wird mit Salmiak und Aetzammoniak versetzt. Letzteres darf keinen Niederschlag hervorbringen; ist dies der Fall, so muss mehr Salmiaklösung zugesetzt werden. Der ammoniakalischen Lösung wird phosphorsaures Natron im Ueberschuss zugesetzt, etwas umgerührt, ohne mit dem Glasstäbchen die Wandungen des Glases zu berühren (weil sich sonst an den geriebenen Stellen Theile des Niederschlages so fest anlegen, dass sie schwierig zu entfernen sind), längere Zeit stehen gelassen, filtrirt, das Filter mit ammoniakhaltigem Wasser nachgewaschen, bis die Waschwasser auf glühendem Platinblech keinen Rückstand mehr lassen, oder bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, mit Salpetersäure und etwas Silbernitrat versetzt, kein Opalisiren mehr zeigen, getrocknet, der Niederschlag sorgfältig vom Filter getrennt und in einen Platintiegel gebracht, das Filter auf einem Platindeckel verbrannt und der Rückstand mit dem Salze im Platintiegel erhitzt, zuletzt zum heftigen Glühen. Die dadurch gebildete pyrophosphorsaure Magnesia enthält 36,04 Procent Bittererde (MgO).

Das ausgeschiedene Magnesiumammoniumphosphat könnte man aber auch in möglichst wenig Essigsäure lösen und in der Lösung die Phosphorsäure mit Normaluranlösung bestimmen.

Da die Uranlösung gleich $^1/_3$ H_3PO_4 ist, so ist sie auch gleich $^1/_3$ des obigen Niederschlages und gleich $^1/_3$ des im Niederschlage enthaltenen Magnesiums.

Es entspricht 1 C.C. Normaluranlösung = 0,008 Grm. Mg
= 0,01333 Grm. MgO.

2) **Trennung und Bestimmung der Baryterde.**

a) Sie ist sehr einfach, wenn nicht Basen mit in Lösung sind, die durch Schwefelsäure gefällt werden können, also nicht Strontian, Kalk (Bleioxyd lässt sich durch Schwefelwasserstoff entfernen). Man versetzt die mit etwas Salpetersäure angesäuerte Lösung mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das Filtriren, Auswaschen und die Gewichtsbestimmung der schwefelsauren Baryterde geschieht auf die Weise,

wie Capitel VI. bei Schwefelsäure angegeben ist. Der Niederschlag enthält 65,665 Baryterde.

b) Hat man Baryterde neben Kalk- und Strontianerde in Lösung, so ist folgendes Verfahren, das jedoch nicht ein absolut genaues Resultat giebt, einzuschlagen. Man verwandelt die Salze zuerst in kohlensaure durch Fällung ihrer Lösung mit kohlensaurem Ammoniumoxyd, Filtriren und Auswaschen, löst diese in Salzsäure, dampft zur Trockne ein und glüht den trocknen Rückstand. Man bringt denselben sodann ohne Verlust in eine verschliessbare Flasche und übergiesst ihn mit wasserfreiem Alkohol, digerirt ihn damit und filtrirt. Das Chlorbaryum bleibt ungelöst auf dem Filter und wird mit Alkohol ausgewaschen; das Chlorstrontium und Chlorcalcium finden sich im Filtrat. Durch Uebergiessen des Filters mit Wasser kann das Chlorbaryum gelöst werden. Die Lösung fällt man mit Schwefelsäure und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach der oben 2. *a*) angegebenen Methode.

c) Ist die Baryterde nicht zugleich mit Strontianerde, sondern nur mit Kalkerde in Lösung, so kann man die Flüssigkeit ansäuern, und die Baryterde daraus mit Schwefelsäure, die vorher mit etwa 300 Theilen Wasser verdünnt worden, fällen.

Man kann auch zur Trennung des Baryt von Kalk oder Strontian nach *Reinsch* dieselben als schwefelsaure Salze mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd digeriren. Dabei entstehen kohlensaurer Kalk und kohlensaures Strontian, welche dann durch verdünnte Säuren ausgezogen werden können, während der schwefelsaure Baryt ungelöst zurückbleibt.

Die Bestimmung des Baryums mit Chromatlösung ist sehr geeignet zur Trennung des Baryums von Calcium und Strontium, da die Chromate der beiden letzteren soweit löslich sind, dass sie leicht ausgewaschen werden können.

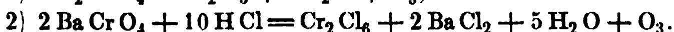
Um Baryum volumetrisch zu bestimmen, könnte man folgendermassen verfahren.

Entweder die neutrale oder schwach ammoniakalische Baryumlösung in der Siedhitze mit Normalkaliummonochromatlösung, bis die überstehende Flüssigkeit eben gefärbt erscheint, versetzen, oder mit beliebiger Chromatlösung fällen, das Baryumchromat auswaschen und mit Normaleisenoxydullösung in dem in HCl gelösten Niederschlage die Chromsäure bestimmen.

Die Wirkung der Chromatlösung ist in beiden Fällen dieselbe; die Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



1) $2\,K_2CrO_4 = Cr_2O_3 + 2\,K_2O + O_3$,



2) $2\,BaCrO_4 + 10\,HCl = Cr_2Cl_6 + 2\,BaCl_2 + 5\,H_2O + O_3$.

Bei 1) können 2 Mol. Kaliumchromat 3 At. Sauerstoff abgeben. Die Normallösung wird also den 6. Theil von 2 Mol. $= \frac{1}{3}$ Kaliumchromat enthalten; es ist alsdann

1 C. C. verbrauchte Normalchromatlösung = 0,0456 Grm. Ba
= 0,051 - Ba O.

Die zweite Gleichung zeigt uns an, dass 3 At. Sauerstoff, gleich 6 At. H, frei werden. Bestimmt man nun mit Chamäleon den nicht oxydirten Theil der Eisenoxydullösung durch Rücktitration, so restirt durch Subtraction vom Ganzen der oxydirte Theil. Von diesem entsprechen 1 C.C. oxydirte Eisenoxydullösung = 0,0456 Grm. Ba.

3) **Trennung und Bestimmung der Kalkerde.**

Ist die Kalkerde für sich allein in Lösung oder wenigstens nicht zugleich mit alkalischen Erden (die Schwermetalle sind vorher abgeschieden), welche mit Kleesäure schwerlösliche Salze liefern, so geschieht deren Bestimmung am leichtesten auf folgende Weise: Die Lösung, in einem Becherglase befindlich, wird erwärmt, mit überschüssigem kleesaurem Ammoniumoxyd und etwas Ammoniak versetzt an einem warmen Orte stehen gelassen, bis der Niederschlag sich gänzlich abgesetzt hat. Derselbe wird filtrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und entweder direct oder nach vorherigem Trocknem in einem Platintiegel geglüht und gewogen. Das Glühen geschieht zuletzt über dem Gebläse, so lange, bis zwei Wägungen keine Gewichtsdifferenz zeigen. Der Rückstand ist Kalkerde (Ca O). Statt dessen kann auch der schwach geglühte oxalsaure Kalk wiederholt mit kohlensaurer Ammoniumoxydlösung befeuchtet werden unter Zugabe eines Stückchen kohlensauren Ammoniumoxydes, bis nach dem Trocknen und schwachem Erhitzen das Gewicht des entstandenen kohlensauren Kalkes constant bleibt. Derselbe enthält 56 Proc. Kalkerde.

Der gewaschene und bei 100^0 getrocknete oxalsaure Kalk hat eine constante Zusammensetzung und besteht aus:

Kalk	38,36
Oxalsäure	49,32
Wasser	12,32
	100,00

Er kann also vor seiner Verwandlung, durch Glühen, in kohlensauren Kalk gewogen werden, was eine Controle für diese letztere Bestimmungsmethode abgiebt.

Statt den oxalsauren Kalk auf die angegebene Art zu wiegen, ist es oft viel bequemer und einfacher, ihn durch Titriren mit Chamäleon zu bestimmen.

Zu diesem Ende wird der gewaschene, noch feuchte oxalsaure Kalk auf dem Filtrum durch Uebergiessen mit Salzsäure complet aufgelöst, das Filtrum ausgewaschen und im Filtrat, nachdem man noch Wasser und Schwefelsäure hinzugefügt hat, eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali so lange hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit eine schwache permanente röthliche Färbung annimmt.

Aus der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung

ergiebt sich die Quantität Oxalsäure, und mithin auch die Menge Kalk, welche im oxalsauren Kalk enthalten waren.

Der kohlensaure Kalk kann übrigens ebenfalls auf maassanalytischem Wege bestimmt werden.

Man löst ihn in einem kleinen Ueberschuss von Normalsalpeter- oder Salzsäure und bestimmt dann den Ueberschuss der Säure durch Zurücktitriren mit Normalalkali. Man erhält so die Quantität Salpeter- oder Salzsäure, welche mit dem Kalke zu salpetersaurem Kalke oder Chlorcalcium verbunden war, und kann daraus mit Leichtigkeit die Menge des Kalkes berechnen.

Diese Methode ist ebensowohl zur Bestimmung von Baryt und Strontiancarbonaten, als von kohlensaurem Kalke verwendbar.

Wie Kalkerde von Baryterde getrennt werden kann, ist angegeben; ebenso das Verfahren der Trennung von Bittererde. Von Strontianerde kann die Kalkerde getrennt werden, wenn man beide Salze in salpetersaure umwandelt (durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniumoxyd, Auswaschen und Lösen in reiner Salpetersäure lässt sich das leicht bewerkstelligen), zur Trockne bringt und in einer verschlossenen Flasche mit absolutem Alkohol und einem gleichen Volum Aether übergiesst, wobei der salpetersaure Strontian ungelöst bleibt. Dieser wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, dann mit Wasser wieder gelöst und mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt. Der schwefelsaure Strontian wird mit Alkohol wie der schwefelsaure Baryt ausgewaschen, auf das Filter gebracht und gewogen. Die vom salpetersauren Strontian abfiltrirte Lösung von salpetersaurem Kalk wird, wie oben angegeben, mit kleesaurem Ammoniumoxyd gefällt und bestimmt.

4) **Trennung und Bestimmung der Strontianerde.**

Kommt dieselbe allein oder nicht mit Basen in Lösung vor, die durch Schwefelsäure gefällt werden, so geschieht deren Abscheidung und Bestimmung genau wie die der Baryterde durch Fällen mit Schwefelsäure. Der Niederschlag und die Flüssigkeit wird vor dem Filtriren mit Weingeist versetzt und auf dem Filter mit Weingeist ausgewaschen, weil er in Wasser ein wenig löslich ist.

Wie die Trennung der Strontianerde von Kalkerde oder Baryterde zu geschehen habe, ist aus dem Vorhergehenden 2. *b*) und *c*) und 3. ersichtlich.

IX. Capitel.

Eigentliche Erden und ihre Verbindungen.

A. Erkennungsmittel der Thonerde, Prüfung auf die in ihren Verbindungen vorkommenden Verunreinigungen und Verfälschungen, — Untersuchung der Alaunbeizen und Thone.

§ 49.

I. **Thonerde**, Al_2O_3. Eine nicht ganz reine, in feines Pulver verwandelte Thonerde ist der Schmirgel. Es kommen aber viele natürliche sowohl als künstliche Gemenge im Handel vor, die den Schmirgel als Schleif- oder Polirmittel ersetzen sollen, so: gepulverte Schlacken, Eisenerze u. s. w. Während echter Schmirgel wenig Eisen, 3 — 8 Proc., und fast keine Kieselerde enthält, sind diese Bestandtheile in beträchtlicher, sowie auch Kalkerde und Alkalien in jenen Gemengen gewöhnlich in geringer Menge vorhanden. Die Thonerde ist in Salzsäure so gut als unlöslich, während die meisten der dem Schmirgel in betrügerischer Absicht zugemengten Körper sich bald lösen; in der Lösung lassen sich diese Zusätze nach der in Capitel III. gegebenen Anleitung erkennen. Deren Bestimmung lässt sich in ähnlicher Weise wie im Glase, der Ackererde u. s. w. vornehmen.

II. **Schwefelsaure Thonerde**, $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ (concentrirter Alaun) wird statt des Alauns in den Handel gebracht, ist jedoch ein sehr ungleich zusammengesetztes Product.

Man fand sie mit Kupfer, Eisen, Zink, Kalk verunreinigt. Die Nachweisung der Verunreinigungen geschieht in folgender Weise:

1) Versetzen der Lösung mit Kaliumeisencyanür: blaue Färbung oder Fällung — Eisenoxyd.

2) Versetzen der Lösung mit Kaliumeisencyanid: blaue Färbung oder Fällung — Eisenoxydul.

3) Versetzen der Lösung mit Kleesäure und etwas Ammoniak: weisse Fällung — Kalkerde.

4) Versetzen der Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss, Erwärmen, bis die Lösung wieder klar geworden, dann Zusatz von Schwefelwasserstoff: weisse Fällung — Zink.

5) Eintauchen eines blanken Eisendrahtes in eine etwas concentrirte Lösung. Der Eisendraht überzieht sich mit einem rothen Anflug — Kupfer.

Der Wassergehalt der käuflichen Sorten beträgt zwischen 46 und 57 Procent; das Wasser wird durch schwaches Erhitzen einer abgewogenen Menge in einem Tiegel bestimmt. Die Gehaltsbestimmung siehe B.

Um in schwefelsaurer Thonerde freie Säure nachzuweisen, verfährt man nach *Giseke* am besten auf folgende Weise. Man bereitet sich eine

Blauholzabkochung aus 1 Theil Blauholz und 1 Theil destillirtem Wasser, filtrirt und fügt nach dem Erkalten $^1/_{10}$ Volumen Alkohol hinzu. (Für späteren Gebrauch kann diese Blauholztinctur in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.) Fügt man zu einer verdünnten Lösung von schwefelsaurer Thonerde einige Tropfen der Tinctur, so tritt eine tief violettrothe Farbe ein, wenn das angewendete Salz neutral war, eine sehr schwach bräunlichgelbe Färbung dagegen, wenn freie Säure vorhanden war. Um die freie Säure quantitativ zu bestimmen, löst man 10 Grm. Sulfat in 100 C. C. Wasser, fügt 0,5 C. C. Blauholztinctur zu, erwärmt auf 50° C. und giebt dann nach und nach Normalalkali hinzu, bis die tiefviolette Färbung erscheint. Anfänglich lässt sich die Farbenveränderung leicht verfolgen, sobald aber die Färbung nach dem Violett hinneigt, giesst man $^1/_3$ der Flüssigkeit in ein anderes gleichweites Glas, setzt noch etwas Natronlauge zu und überzeugt sich, ob dieser Theil sich noch blauer färbt, in welchem Falle noch freie Säure vorhanden ist. Aus den verbrauchten C. C. Normalalkali lässt sich der Säuregehalt auf bekannte Weise berechnen. Enthält das Salz Eisenoxyd, so wird dasselbe durch Zusatz von einer 1 % Ferrocyankaliumlösung ausgefällt und durch Filtriren getrennt. Dasselbe Verfahren kann auch bei Alaun angewandt werden.

III. **Alaun** ($Al_2K_2(SO_4)_4 + 24H_2O$). Von den thonerdehaltigen Alaunen sind zu unterscheiden drei Arten: der Kalialaun, der Natronalaun und der Ammoniakalaun. Diese krystallisiren in Octaëdern. Der Alaun, welcher in Würfeln krystallisirt und darum cubischer Alaun heisst, hält die Thonerde in gleichem Verhältniss wie der octaëdrische Alaun; früher hielt man ihn für alaunerdereicher.

Beimengungen, worunter für viele Zwecke die schädlichste das Eisen ist, werden ganz wie bei der schwefelsauren Alaunerde nachgewiesen. Der Eisenoxydgehalt des röthlichen römischen Alauns ist unbeträchtlich; das anhängende Pulver von Eisenoxyd ist nicht in Wasser löslich, daher unschädlich.

Ammoniakalaun, mit Natronlauge versetzt oder mit Kalkpulver gemengt und erhitzt, giebt ammoniakalische Dämpfe, am Geruch und ihrer bräunenden Wirkung auf feuchtes, in die Nähe gehaltenes Curcumapapier erkennbar. Der Natronalaun unterscheidet sich vom Kalialaun dadurch, dass er leicht verwittert und viel leichter löslich ist; er bedarf nur etwa 2 Theile Wasser von 14—16°, um gelöst zu werden, der Kalialaun aber bei dieser Temperatur etwa die 10fache Menge. Die Lösung des Natronalauns giebt eine Fällung mit antimonsaurem Kali. In einer Temperatur von 100° C. verliert der Alaun nicht alles Krystallwasser. Durch Erhitzen im Tiegel über der Flamme kann der Wassergehalt des Kalioder Natronalauns, nicht aber der des Ammoniakalauns bestimmt werden, da sich Ammoniak und schwefelsaures Ammoniumoxyd mit verflüchtigt. Ueber Gehaltsbestimmung an Thonerde siehe unter B. dieses Capitels.

IV. **Essigsaure Thonerde,** $Al_2(C_2H_3O_2)_6$, ist als Hauptbestandtheil der Alaunbeizen oder Thonbeizen wichtig. Diese, selten im Handel befindlich, sondern gewöhnlich von den Färbern oder Zeugdruckern selbst bereitet, sind Präparate von sehr verschiedener Zusammensetzung, und gewöhnlich aus Alaun dargestellt. Die Verschiedenheiten kommen her: 1) von den Zersetzungsmitteln, die man der Alaunlösung zufügt. Es dienen dazu verschiedene essigsaure Salze, nämlich essigsaurer Kalk, essigsaures Natron und am häufigsten essigsaures Bleioxyd (Bleizucker); 2) von der Menge dieser Salze, die man einer Alaunlösung zusetzt.

Die fremden Beimengungen, welche für die Verwendungen dieser Beizen schädlich sein können, sind Kupfer (zu finden, indem man in die Beize, die mit Essigsäure gemischt worden, einen Eisenstab stellt, der sich roth überzieht) und Eisen (nachweisbar wie im Alaun).

Man setzt zuweilen der Thonbeize Mittel zu, die deren schnelles Trocknen auf den Stoffen hemmen sollen, diese sind: Chlorzink, Salmiak und Kochsalz, sie lassen sich durch ihren Chlorgehalt erkennen, indem eine verdünnte, mit etwas Salpetersäure versetzte Probe der Beize mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag erzeugt. Das Zink weist man nach, wie oben bei schwefelsaurer Thonerde angegeben worden; das Kochsalz durch vollkommenes Fällen mit kohlensaurem Ammoniak, Filtriren, Abdampfen und Erhitzen des Filtrates, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist. Im Rückstand, der gelöst werden muss, giebt antimonsaures Kali eine Fällung, wenn Kochsalz zugegen war. Den Salmiak erkennt man, wenn die eben angegebene Reaction mit salpetersaurer Silberlösung deutlich eintritt, ohne dass Chlornatrium nachgewiesen werden kann. (Die Gegenwart von Ammoniak beweist nichts, da Ammoniakalaun zur Darstellung gedient haben konnte.)

Arsenige Säure, die man früher oft zusetzte, zeigt sich im *Marsh*-schen Apparat, siehe arsenige Säure Capitel VI.; doch kommt diese jetzt selten mehr vor.

Ob Bleizucker zur Zerlegung des Alauns angewendet worden, zeigt sich durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, das in diesem Falle wegen sehr kleiner Mengen gelösten Bleisalzes eine braune Trübung giebt.

Kalk (im Falle, dass essigsaure Kalkerde zur Zerlegung des Alauns diente) ist nachzuweisen wie oben bei schwefelsaurer Thonerde angegeben. Dass essigsaures Natron angewandt worden, wird durch völlige Abwesenheit von Blei und Kalksalzen angedeutet. Das Natron selbst ist aufzusuchen, wie bei der Nachweisung des Kochsalzes in der Beize angegeben; zeigt sich nicht gleichzeitig mit Natron eine Chlorreaction, so rührt dasselbe von essigsaurem Natron oder kohlensaurem Natron her, womit man den Alaun bis zu einem gewissen Punkte versetzen kann, ohne dass Fällung erfolgt, oder es ist Natronalaun angewendet worden. Dies erkennt

man leicht daran, dass in den beiden ersten Fällen der Natrongehalt im Vergleich zur Thonerde bedeutend grösser ist als im letztern. Um dies zu finden, wird der Thonerdegehalt bestimmt, wie unter B. angegeben ist. Das Filtrat und das Waschwasser nach Abscheiden der Thonerde werden mit etwas Schwefelsäure versetzt, um Essigsäure auszutreiben, und nach dem Verdampfen bis zur Trockne in einem Tiegel stark erhitzt. Ist das Gewichtsverhältniss des geglühten Rückstandes zu der geglühten Alaunerde grösser als 9 : 5, so rührt der Natrongehalt von Anwendung essigsauren Natrons her. Diese Beize lässt sich wegen des gleichzeitig darin befindlichen schwefelsauren Natrons nicht mit Kleister etc. verdicken.

Wie bemerkt, hängt das Meiste von der Menge des Zersetzungsmittels ab. In den bei weitem meisten Fällen wird Bleizucker als solches angewendet, und es ist von Wichtigkeit, zu erfahren, wie viel Bleizucker auf eine gewisse Menge Alaun gebraucht worden. Man bestimmt zu diesem Zwecke einerseits den Thonerde-, anderseits den Schwefelsäuregehalt, weil letztere zum Theil durch Bleizucker niedergeschlagen ist. Im Kalialaun sind 10,7 Proc. Alaunerde und 33,7 Proc. wasserfreie Schwefelsäure, im Ammoniakalaun 11,3 Proc. Alaunerde und 35,3 Proc. wasserfreie Schwefelsäure enthalten. In einer Lösung eines der beiden Alaune muss also das relative Verhältniss dieser beiden Bestandtheile den genannten Procentgehalten entsprechen. Man kann die Schwefelsäure nach dem in Capitel VI. angegebenen Verfahren bestimmen und in einem gleichen Volumen der Lösung die Thonerde nach der unten anzugebenden Methode. Will der Techniker aus den gefundenen Resultaten berechnen, wie viel Bleizucker bei Zerlegung der Alaune zur Herstellung der fraglichen Beize diente, so hat er sich zu erinnern, dass zur vollständigen Zerlegung von 100 Theilen Kalialaun 160, von 100 Theilen Ammoniakalaun 167 Bleizucker gehören. Es werden also z. B. aus 100 Kalialaun die 33,7 Proc. Schwefelsäure durch 160 Theile Bleizucker gefällt; fand sich in der Analyse, dass nur 16,85 Schwefelsäure auf 10,7 Proc. Alaunerde in der Beize kommen, so ist die Hälfte Schwefelsäure ausgefällt worden und dazu 80 Gewichtstheile Bleizucker gebraucht worden. Die Gehaltsbestimmung siehe B.

V. **Thone.** Neben Kieselsäure, Thonerde und Wasser enthalten die Thone in der Regel viele andere Beimengungen: Alkalien, Kalk, Bittererde, Eisen, Mangan, Organisches. Diese Körper sind theils inniger, theils in sichtbaren oder mechanisch abscheidbaren Partikelchen beigemengt. Fast jeder Thon enthält einen plastischen und einen mehr körnig-sandigen Bestandtheil. Ihr Mengungsverhältniss wird durch Abwägen, Zerreiben, Schlämmen und Wiedertrocknen bestimmt. Es ist dies auf sehr verschiedene Weise ausführbar und bedarf nicht einer besondern Anleitung. Den Gehalt an kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Baryterde findet man durch Uebergiessen mit Salz-

säure im Ueberschuss, wodurch unter Brausen die beiden Carbonate gelöst werden. Oft reicht es hin, diese nur mit geringen Mengen anderer löslicher Bestandtheile zu bestimmen. Feuchtigkeit wird durch Wägen, Austrocknen bei 120° C. und Wiederwägen, Organisches durch Glühen und den Gewichtsverlust (der auch von Kohlensäure bei kalkigen Thonen zum Theil herrühren kann), den der ganz trockne Thon erleidet, bestimmt. Die übrigen Bestandtheile sind durch ausführliche Analysen nachzuweisen, siehe Capitel III., VII., VIII., IX. und X.

Die Feuerfestigkeitsbestimmung ist wohl das häufigst geforderte Geschäft. *C. Otto* beschreibt hierzu ein sehr einfaches Verfahren. Ein *Sefström*'scher Ofen, wie er Seite 8, Fig. 7, beschrieben ist, mit folgenden Dimensionen: 36 Centimeter Weite, 54 Centimeter Höhe, mit 8 schmiedeeisernen Düsen von stark 1 Centimeter Oeffnung, 10 Centimeter über dem Boden angebracht, steht mit einem Ventilator in Verbindung, der eine Windpressung von $1^1/_2$ Centimeter Quecksilbersäule hervorbringen kann. Die Probesteine werden zur Hälfte aus gebranntem, zur Hälfte aus ungebranntem Thon gefertigt und vor dem Versuch gebrannt. Ihre Grösse ist $12:7:4^1/_2$ Centimeter. Je zwei von gleicher Zusammensetzung sind zu einem Versuch nöthig. Vier Steine, je zwei gleiche werden auf ganz feuerfesten Unterlagen in Form eines Quadrates, je zwei gleiche, an die diametral gegenüberliegenden Ecken in den Ofen gebracht, mit Holzkohlen angefeuert, dann mit Coksstücken von Wallnussgrösse fortgefahren, bis einer der Thone stark schmilzt. Je zwei zur gleichen Probe gehörige müssen gleich stark angegriffen sein, sonst ist die Probe wegen ungleicher Wind- oder Coksvertheilung zu verwerfen. Für Thone, die zu Kesselfeuerungen tauglich sein sollen, braucht es bei Windpressung von etwa $7^1/_2$ Millimeter 2 Stunden, bei Windpressung von 15 Millimeter Quecksilbersäule nur 1 Stunde für die besten Thone, beide Male von dem Momente an gerechnet, wo die Coks beginnen rothglühend zu werden. Man giebt zu Anfang des Versuches die genannte schwächere, später die stärkere Windpressung. Man kann das Brennen des Thones, sowie das vorangehende Brennen der geformten Steine im gleichen Ofen bei gelinder Hitze vornehmen, um an Zeit zu gewinnen. Feuerfeste aus einer Fabrik gelieferte Steine werden in oben angegebene Dimensionen gebracht und gleichem Verfahren unterworfen.

Bischof bestimmt den Grad der Feuerbeständigkeit eines Thones durch die Menge Quarz, welche demselben zugesetzt werden muss, damit er bei einer bestimmten Temperatur dasselbe Aussehen und Verhalten zeigt, wie ein anderer ausgezeichnet fester Normalthon, welcher aus einem Gemenge von gleichen Theilen schottischem Garnkirkthon und Quarz besteht. Die Feuerbeständigkeit des mit diesem zu vergleichenden Thones steht im umgekehrten Verhältniss zu der Menge Quarz, deren es bedarf, um sich dem Normalthone gleich zu verhalten. Je mehr Quarz erforderlich, um so leichtflüssiger ist der Thon. Das Vielfache des Gewichtes des

Thones an Quarz ergiebt die Zahl, durch welche sein Grad der Feuerbeständigkeit ausgedrückt wird. Da der Quarz als starrer unschmelzbarer Körper das Zerfliessen des Thones verhindern und keine chemische Verbindung damit eingehen soll, so darf die Prüfungstemperatur Weissglühhitze nicht erreichen, und ist die passende Temperatur eine helle Rothgluth, in welcher Stahl, nicht aber Schmiedeeisen schmilzt.

Dieses Verfahren ist namentlich anzuwenden bei thonerdereichen Thonen, schwieriger bei Thonen, welche von Natur her viel magernde Bestandtheile enthalten. Es können nämlich solche Thone in der Rothglühhitze dem Garnkirkthon gleichen, in der Weissglühhitze aber, wo jener unverändert bleibt, schmelzen.

Um eine Probe auszuführen, mischt man den durch gelindes Glühen getrockneten, feingepulverten Thon mit dem 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 8- und 10fachen Volumen gereinigten Quarzpulvers, nimmt von jedem der Gemenge dieselbe Quantität, mengt innigst, feuchtet sie an und formt daraus Cylinder von 1,8 Centimeter Höhe und 0,9 Centimeter Durchmesser, welche dann so numerirt werden, dass die Nummer die Menge des Quarzes repräsentirt; Nr. 3 bezeichnet also: auf 1 Theil Thon 3 Theile Quarz. Die 7 Cylinder des Normalthones werden mit 7 Cylindern des zu untersuchenden Thones der hellen Rothglühhitze 12 Minuten lang in einem geschlossenen, 6 Centimeter hohen und $3^3/_4$ Centimeter weiten Schmelztiegel in einem sehr gut ziehenden Ofen ausgesetzt. Die entsprechenden Nummern des Normal- und Probethones befinden sich neben einander und zwar unten im Tiegel mit den niedrigsten Nummern anfangend.

Richters gründet ein Verfahren zur Bestimmung der Feuerbeständigkeit auf folgendes Verhalten. Ist die Strengflüssigkeit eines Thones keine sehr bedeutende, zeigt sich in der Schmelzhitze des Schmiedeeisens irgend ein Zeichen von Schmelzung, so dient die Menge Thonerde, die ihm zugesetzt werden muss, damit er in bestimmten Hitzegraden (Schmiedeeisenschmelzhitze) ein ganz bestimmtes Verhalten (Glasirung) zeige, als Maassstab zur Beurtheilung und Schätzung der ihm eigenen Feuerbeständigkeit. Bleibt der Thon in der bezeichneten Hitze unglasirt, ist daher seine Feuerbeständigkeit eine sehr bedeutende, so wird so lange Kieselsäure zugesetzt, bis Glasirung eintritt. Der Normalgrad der Feuerbeständigkeit wird als erlangt angesehen, wenn die betreffenden Proben, 2 Stunden lang einer intensiven Weissglühhitze ausgesetzt, eine ganz dünne, aber noch deutlich wahrnehmbare Glasirung zeigen. Zur Vermeidung von Irrthümern wird eine Probe zur Controle mit eingesetzt, deren Verhalten im Feuer bekannt ist, nämlich ein Gemenge von weissem Sorauer Thon III aus Schlesien mit $^2/_{10}$ seines Gewichtes Thonerde. Dieser Thon enthält:

17,31 Thonerde,
0,56 Eisenoxyd,

0,46 Kali,
19,99 Kieselsäure,
55,89 Sand,
5,70 Glühverlust.

Nur wenn diese Probe ein schwach glasirtes Ansehen zeigt, also die Temperatur die richtige war, zieht man Schlüsse aus dem Verhalten der übrigen Thonproben auf ihre Feuerbeständigkeit.

Die Proben werden in der Weise ausgeführt, dass man aus dem lufttrocknen feingeriebenen Thon ein 2 Centimeter langes und 4 Millimeter starkes dreiseitiges Prisma von 1 Grm. Gewicht formt und dieses mit 0 bezeichnet. Zu andern Thonproben setzt man $^1/_{10}$ bis $^{10}/_{10}$ ihres Gewichtes Thonerde, zu wieder andern dieselben Mengen Quarz, mengt innig und formt die Masse zu gleichgrossen Prismen, welche mit den Nummern 1 bis 10 entsprechend dem Thonerde- und Quarzzusatz versehen werden. Hat eine vorläufige Probe des Thones für sich festgestellt, ob Schmelzung eintritt oder nicht, so ist im ersten Falle die Anwendung von Kieselsäure, im andern die der Thonerde überflüssig.

Die Prismen setzt man in 54 Millimeter weite und eben so tiefe Tiegel mit 6 Millimeter starken Wandungen aus bestem schlesischem Thon und stellt diese auf zwei auf die breite Seite gelegte Chamottestücke in einen 6,2 Decimeter hohen und 4,3 Decimeter weiten Ofen mit gutem Zug. Die Thonerde ist aus Kryolith, die Kieselsäure wird als Bergkrystall zugegeben.

Nachdem die Thonprismen im bedeckten Tiegel 2 Stunden lang der erwähnten Temperatur ausgesetzt worden, lässt man den Ofen erkalten, nimmt die Tiegel heraus, zerschlägt sie und betrachtet nun die Beschaffenheit der Prismen.

Um den Grad ihrer Feuerbeständigkeit durch eine Zahl auszudrücken, nimmt man zu letzterer die Zehntheile vom Gewichte des Thones an zugesetzter Kieselsäure oder Thonerde, welcher er bedurfte, um der oben bezeichneten Controlprobe ähnlich zu sein. Ein beigefügtes $+$ Zeichen deutet auf den Zusatz von Kieselsäure, — auf Thonerde. $\mp$ bezeichnet, dass der Thon für sich ohne jeglichen Zusatz mit der Normalprobe übereinstimmt. Bedarf z. B. ein Thon $^3/_{10}$ Quarz als Zusatz, um der Normalprobe zu gleichen, so ist seine Feuerbeständigkeit $= + 3$.

Von Ziegelthonen macht man Probeziegel, setzt sie bei einem Brande mit ein und ersieht deren Verhalten im Feuer, wonach man durch fortgesetzte Versuche ermittelt, in welchem Verhältniss fetter und magerer Thon mit Sand oder andern Zusätzen zu vermischen ist, um ein Ziegelgut von erwünschter Beschaffenheit zu erhalten. Bei zu fettem Thon erfolgen zu dichte, rissige und sich leicht verziehende Steine; bei zu magerem Thon werden die Probeziegel zu mürbe und zerreiblich.

Erkennbar ist die Alaunerde an folgenden Reactionen: Die Lösungen werden durch Aetzkali (oder Aetznatron) gefällt

und die Niederschläge sind im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich; Ammoniak, kohlensaures Ammoniumoxyd, kohlensaures Natron, und Schwefelammonium fällen sie ebenfalls, aber ohne dass der Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels sich beträchtlich wieder löste. Alaunerde, mit salpetersaurer Kobaltoxydlösung befeuchtet und dann stark geglüht, nimmt eine blaue Farbe an.

---

§ 50. **B. Trennung und Bestimmung der Alaunerde**

wird vorgenommen *a*) durch Gewichtsanalyse. Die in Wasser und Säuren unlöslichen Thonerdeverbindungen können im Ganzen auf gleiche Weise wie die der alkalischen Erden in löslichen Zustand übergeführt werden. Zur Abscheidung anderer Basen (die durch qualitative Analyse vorher erkannt sind) wird zuerst in die sauer gemachte Lösung Schwefelwasserstoff geleitet und die niedergeschlagenen Schwefelmetalle unter den Vorsichtsregeln abgeschieden, die im Capitel VII. Bestimmung der Alkalien angegeben sind. Es kann aus der gekochten Lösung (die von den Schwefelmetallen abfiltrirt worden) die Thonerde, wenn ausser ihr nur noch alkalische Erden und Magnesia vorhanden sind, durch Fällen mit kohlensäurefreiem Ammoniak abgeschieden werden. Zu dem Ende wird die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, mit Salmiaklösung versetzt, und so viel Ammoniak zugefügt, dass dieselbe schwach danach riecht. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, wodurch etwa mitgefällte Erden wieder in Lösung gehen. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Ist die Menge der alkalischen Erden bedeutend, so kann der Thonerde etwas von diesen beigemengt sein; man thut dann gut, den Niederschlag feucht in Salzsäure zu lösen und die Fällung zu wiederholen. Enthält die Flüssigkeit ausser der Thonerde noch Eisenoxyd, so fällt letzteres ebenfalls mit der Thonerde nieder. In diesem Falle werden beide zusammen bestimmt und in einem Theil des geglühten Niederschlags das vorhandene Eisen durch Titriren mit Chamäleonlösung. Man kann auch den ausgewaschenen Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde in verdünnter Salzsäure lösen, die erhaltene Lösung auf ein bestimmtes Volumen bringen und in der einen Hälfte desselben durch Fällen mit Ammoniak, Filtriren etc. Thonerde und Eisenoxyd zusammen bestimmen, und in der zweiten Hälfte durch Chamäleonlösung das Eisenoxyd allein ermitteln. In beiden Fällen ergiebt die Gewichtsdifferenz die Menge der vorhandenen Thonerde.

Sind ausser dem Eisenoxyd noch Manganoxydul oder Zinkoxyd mit der Thonerde gleichzeitig vorhanden, so neutralisirt man die Flüssigkeit

mit kohlensaurem Natron, fügt essigsaures Natron hinzu, erhitzt zum Kochen und filtrirt noch heiss ab, wäscht gut aus und bestimmt Thonerde und Eisenoxyd wie vorhin angegeben. Statt des kohlensauren und essigsauren Natrons kann man sich auch des Ammoniaks und des essigsauren Ammoniaks bedienen. In beiden Fällen enthält das Filtrat gewöhnlich kleine Mengen von Thonerde (oder Eisenoxyd), die nach dem Abdampfen der Flüssigkeit durch Zusatz von wenig Ammoniak gefällt werden können. Genauer erfolgt die Trennung der Thonerde, und dasselbe gilt auch für das Eisenoxyd, durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniumoxyd. In diesem Falle wird die Flüssigkeit kalt mit Chlorammonium versetzt, mit Ammoniak neutralisirt und bis zur Trübung kohlensaures Ammoniumoxyd zugefügt und längere Zeit bis zum vollständigen Entweichen der Kohlensäure zum Kochen erhitzt. Thonerde und Eisenoxyd sind dann ausgeschieden und können wie oben bestimmt werden. (Siehe auch Bestimmung des Mangans im Roheisen Cap. X.). Kommt mit der Thonerde gleichzeitig Phosphorsäure vor, so enthält der Thonerdeniederschlag die ganze Menge derselben.

Um in diesem Falle die Thonerde von der Phosphorsäure zu trennen, verfährt man nach einem der folgenden Verfahren.

Der Niederschlag wird in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst, verdünnt, hierauf mit Weinsäure und dann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt; ist Weinsäure in genügendem Maasse vorhanden, so muss die Flüssigkeit klar sein. Die Phosphorsäure wird nun mit einer klaren Lösung von schwefelsaurer Magnesia, welche Salmiak und Ammoniak enthält, als phosphorsaure Ammonmagnesia ausgefällt; man filtrirt, wäscht den Niederschlag gut aus und bestimmt im Filtrat die Thonerde. Zu dem Zwecke verdampft man dasselbe unter Zusatz von so viel Soda, dass der vorhandene Salmiak zersetzt wird (um Bildung von Chloraluminium zu vermeiden) mit etwas Salpeter zur Trockne, und glüht den Rückstand in einem Platingefäss. Die Thonerde ist nun von der in überschüssiger Menge angewandten Magnesia zu trennen.

Man löst den Glührückstand in Salzsäure oder Salpetersäure auf, setzt zu der nicht allzusauren Lösung in einem Kolben eine verdünnte Auflösung von doppelt kohlensaurem Kali oder Natron, so lange noch Aufbrausen erfolgt und ein Niederschlag entsteht, lässt 12 Stunden stehen, decantirt 3mal ab, filtrirt, wäscht mit kohlensäurehaltigem Wasser aus, löst den Niederschlag in Salzsäure und fällt die Thonerde in der Lösung wie oben angegeben mit Ammoniak. Man kann auch die Lösung direct wie oben angegeben mit Ammoniak fällen, unter Kochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs.

Nach einer andern Methode setzt man zur sauren Lösung Ammoniak (kein zu grosser Ueberschuss), fügt so lange Chlorbaryum zu, als noch ein Niederschlag entsteht und digerirt längere Zeit. Man filtrirt vom Niederschlag, welcher alle Thonerde und alle Phosphorsäure enthält, ab,

wäscht aus und löst in möglichst wenig Salzsäure. Die Lösung wird mit kohlensaurem Baryt unter Erwärmen gesättigt, mit Kali oder Natronhydrat im Ueberschuss versetzt, erwärmt, allfällig in Lösung sich findender Baryt mit kohlensaurem Natron gefällt und filtrirt. Die Thonerde findet sich in Lösung, die Phosphorsäure im Niederschlag. Die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, mit etwas chlorsaurem Kali gekocht und die Thonerde mit Ammoniak gefällt.

Nach der älteren Methode von *Berzelius* wird der gepulverte Niederschlag mit 0,75 Gewichtstheilen reiner Kieselsäure und 3 Gewichtstheilen kohlensaurem Natron geschmolzen, die Schmelze ausgelaugt, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und im Wasserbade zu vollständiger Trockne gebracht. Die erhaltene Masse wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, von der unlöslichen Kieselsäure abfiltrirt und im Filtrat die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt.

Auch in der Form von phosphormolybdänsaurem Ammonium lässt sich in dem Niederschlage die Phosphorsäure nach der bei der letzteren angegebenen Methode bestimmen.

Wo die Thonerde, wie im Alaun, in den Thonbeizen u. s. w. die einzige durch Ammoniak fällbare Base ist, die in der zu untersuchenden Flüssigkeit vorkommt, wird wie Anfangs angegeben stets durch Ammoniak gefällt, filtrirt, ausgewaschen (der Niederschlag nochmals in Salzsäure gelöst, wenn er aus einem schwefelsauren Salz ausgefällt worden, weil der erste Niederschlag immer schwefelsäurehaltig ist, nochmals mit Ammoniak gefällt, filtrirt und ausgewaschen), auf dem Filter getrocknet und in einem Platintiegel zuerst mässig, dann stärker geglüht. Man kann auch den schwefelsäurehaltigen Niederschlag über dem Gebläse längere Zeit glühen, wodurch sämmtliche Schwefelsäure entweicht.

b) Die Titriranalyse ist ebenfalls auf Thonerdebestimmung angewendet worden. *Erlenmeyer* und *Levinstein* verwandeln die schwefelsauren Salze der Thonerde zuerst in Chlorverbindungen, was leicht durch Zusatz von Chlorbaryumlösung, die, bis jede Fällung beendigt ist, zugesetzt werden muss, geschehen kann. Ein ganz kleiner Ueberschuss dieser Lösung schadet nicht, auch darf der gefällte schwefelsaure Baryt im Glase bleiben. Man wägt von der festen Substanz (Alaun, schwefelsaure Thonerde) 1,717 Gramm ab, löst in einem Becherglas, setzt etwa 2 Gramm krystallisirtes Chlorbaryum zu und bringt dies auch in Lösung. Die Flüssigkeit wird mit einem Tropfen Lacmustinctur versetzt, die sich von selbst röthet, dann mit Normalalkali austitrirt, bis die blaue Farbe bleibend eintritt. 1 C.C. des Normalalkali entspricht 0,01717 Gramm Alaunerde. Hat man daher 1,717 Gramm der Thonerdeverbindung in Lösung gebracht, so entspricht jeder C. C. Kalilösung einem Procent Thonerde.

Merz setzt der Thonerdelösung etwas in Alkohol gelöstes gelbes Corallin zu und titrirt mit Normalnatronlauge bis zur rosenrothen Färbung

unter Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden. Nach demselben entzieht die Natronlauge der schwefelsauren Thonerde $^{23}/_{24}$ der Gesammtschwefelsäure, so dass der entstandene Niederschlag auf 1 Mol. Schwefelsäure 8 Mol. Thonerde enthalten soll.

Bei Alaunerdeverbindungen, die sauer reagiren, Beizen, schwefelsaurer Alaunerde etc. lässt sich die überschüssige Säure leicht bestimmen, wenn man feuchtes frischgefälltes phosphorsaures Bittererdeammoniak in die Lösung wirft und damit schüttelt. Es bildet sich unlösliche phosphorsaure Alaunerde, die neben dem noch unzersetzten phosphorsauren Bittererdeammoniak einen Niederschlag bildet, und eine Lösung von schwefelsaurem Bittererdeammoniak mit etwa vorhandener freier Säure, deren Menge durch Lacmustinctur und Normalalkali bestimmt werden kann. Hat man mit sauren Alaunerdesalzlösungen zu thun, so müssen die beiden Versuche einander ergänzen, die freie Säure wird von der Gesammtmenge der Säure abgezogen. (Siehe vorn schwefelsaure Thonerde.)

X. Capitel.

Die Schwermetalle der Eisengruppe.

A. Erkennungsmittel des Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Nickel, Uran und Chrom. Prüfung derselben und ihrer Verbindungen auf Verunreinigungen und Verfälschungen.

§ 51. **Manganverbindungen.**

Die Oxyde des Mangan. Es finden sich mehrere Sauerstoffverbindungen in der Natur fertig gebildet, theils wasserfrei, theils im hydratischen Zustande. Das technisch werthvollste ist das Mangansuperoxyd (MnO_2), Pyrolusit, welches auch den Namen Braunstein führt.

Was unter dem Namen Braunstein im Handel vorkommt, ist nie reiner Pyrolusit, sondern dieses Mineral nebst Beimengungen der andern Oxyde und der Gangart, die mitbricht.

Für bei weitem die meisten Verwendungen hängt der Werth des Braunsteins von der Sauerstoffmenge ab, die er abzugeben im Stande ist, oder, was dasselbe ist, von der Chlormenge, die er durch den zerlegenden Einfluss seines freiwerdenden Sauerstoffs aus den Chlorverbindungen, namentlich bei Salzsäure, auszutreiben vermag. Es ist in dieser Hinsicht ganz gleichgültig, welcher Art die ihm beigemengten Verbindungen seien,

wenn nur der Gehalt an reinem Pyrolusit, weil dieser unter den Mangansauerstoffverbindungen die genannte Leistung am besten erfüllt, möglichst gross ist. Aber von einem andern Gesichtspunkte ist es nicht gleichgültig, welcher Art die Beimengungen sind; es sind nämlich solche darunter, die einen beträchtlichen Säureverbrauch bei der Chlorbereitung ohne entsprechenden Nutzen erfordern, andere aber, die sich gegen Säuren indifferent verhalten und nur insofern Nachtheil bringen, als sie das Gewicht der Masse vermehren, ohne etwas zu nützen.

Die Untersuchungen, die der Techniker mit dem Braunstein vorzunehmen hat, sind demnach von zweierlei Art.

a) Er prüft die Beimengungen, welche unnützerweise einen grössern Säureverbrauch bedingen.

b) Er prüft, wie viel nutzbarer Sauerstoff im Braunstein enthalten ist, d. h. wie viel Chlor man durch ein gewisses Gewicht von Braunstein erzeugen kann.

Diese letztere Prüfung ist die weit wichtigere.

a) Prüfung auf die Gemengtheile, die den grössern Säureverbrauch bedingen.

Man wäge 4,36 Gramm feingeriebenen Braunstein und setze dazu in einem Glaskölbchen 40 Gramm wässrige Salzsäure von 1,09 specifischem Gewicht (oder 18,2 Proc. Chlorwasserstoffgehalt), setze auf das Kölbchen einen durchbohrten Kork mit einer langen geraden Glasröhre, bringe das Ganze in die Wärme, bis die Lösung des Mangansuperoxyd vollständig erfolgt ist (ein nach längerm Erwärmen unlöslich am Boden zurückbleibendes Pulver, aus Schwerspath oder sonst unlöslicher Gangart bestehend, kann durch Abgiessen der darüber stehenden klaren Flüssigkeit seinem Gewichte nach bestimmt werden), und werfe in die verdünnte Lösung 2 bis 3 Stückchen Marmor, die vorher abgewogen worden sind. Es löst sich die kohlensaure Kalkerde in dem Verhältniss, als freie Säure vorhanden ist, auf. Hat nach gelinder Erwärmung (bei dem wieder aufgesetzten Kork und Glasrohr) die Gasentwicklung aufgehört, so werden die Marmorstückchen herausgenommen, abgespült, getrocknet und gewogen.

Man macht gleichzeitig mit diesem Versuch in ganz ähnlichem Apparat einen andern mit 40 Gramm (oder 20 Gramm mit nachfolgender Verdoppelung des Resultates) derselben Salzsäure und abgewogenen Marmorstückchen, ohne dass vorher sie auf Braunstein eingewirkt hatte, und bestimmt auf die gleiche Weise das Gewicht des Marmors nach beendigter Einwirkung der Säure. Im letztern Falle ist mehr Marmor gelöst worden. Einem jeden Centigramm gelösten Marmors entsprechen 7,3 Milligramm Chlorwasserstoff. Man zieht den Gewichtsverlust an Marmor in der mit Braunstein zusammengewesenen Salzsäure von dem Gewichtsverlust der zweiten Probe ab, und erhält so diejenige Menge Marmor, die der gebun-

denen Säure entspricht. Für jeden Centigramm desselben werden 7,3 Milligramm in Rechnung gebracht.

Man habe z. B. in der zweiten Probe den Gewichtsverlust der Marmorstückchen = 10 Gramm gefunden, das sind 1000 Centigramm, was einem Chlorwasserstoffgehalt von 7,3 Gramm entspricht. Die theilweise durch Braunstein und seine Beimengungen gesättigte Säure habe einen Gewichtsverlust des Marmor von 1 Gramm zur Folge gehabt, es sind daher 9 Gramm Marmor weniger gelöst worden, dies entspricht

(0,0100 : 0,0073 = 9,00 : x) 6,57 Chlorwasserstoff.

Die 4,36 Gramme Braunstein erforderten also 6,57 wasserfreien Chlorwasserstoff.

Dies ist weniger, als von 4,36 Grammen ganz reinem Pyrolusit erfordert worden sein würde, daher aus dieser Zahl an und für sich nichts zu folgern ist. Erst dann, wenn man den Braunstein auf seine Leistung als chlorentwickelndes Mittel untersucht hat, ist das Verhältniss zu betrachten, in welchem die verbrauchte Salzsäure zu dem aus derselben Braunsteinsorte entwickelten Chlor steht. Man habe z. B. durch eine der sogleich unten anzuführenden Methoden gefunden, die 4,36 Gramm des fraglichen Braunstein hätten 2,6 Gramm freies Chlor geliefert. Bei Anwendung reinen Pyrolusits soll sich der verbrauchte Chlorwasserstoff (2 Mischungsgewicht) zu dem gewonnenen Chlor (1 Mischungsgewicht) wie 73 : 35,5 verhalten. Man hätte also für Gewinnung der 2,6 Gramm Chlor

(weil 35,5 : 73 = 2,6 : x) 5,34 Gramm wasserfreier Salzsäure

brauchen sollen; es würde aber nach obigem Versuch 6,57 Gramm oder 1,23 Gramm zu viel, das ist anstatt je 100 Theile Chlorwasserstoff 125 Theile verbraucht.

Bei diesem Verfahren ist eine Fehlerquelle unerwähnt geblieben, die sich ergiebt, wenn der Braunstein namhafte Mengen von Eisen enthält. Bei der nur untergeordneten Bedeutung, die eine solche Untersuchung für die Werthung eines Braunsteins hat, mag jedoch das Verfahren in der dargelegten Weise hinlängliche Genauigkeit bieten.

b) Prüfung des Braunstein auf den nutzbaren Sauerstoffgehalt.

Die Reihe der Vorschläge von Methoden, den Handelswerth eines Braunstein zu bestimmen, ist ziemlich gross, und sie zerfallen, wie ähnliche Bestimmungsmethoden, in solche die auf Gewichtsbestimmungen, und solche, die auf messenden Verfahren beruhen. Letztere sind als vorzüglich brauchbar gegenwärtig zu allgemeinerer Anwendung gekommen.

1) Titrirmethoden.

a) *Mohr*'s Methode beruht auf dem Verhalten oxydirbarer Körper, der Kleesäure oder des schwefelsauren Eisenoxydulammoniak, wenn sie

mit Braunstein und Salzsäure zusammengebracht werden, und der Bestimmung ihres unverändert gebliebenen Restes durch eine titrirte Chamäleonlösung. Die Wirkung der Chamäleonlösung und des Braunstein mit Salzsäure oder Schwefelsäure auf das Eisenoxydulsalz geht viel energischer vor sich als diejenige auf die Kleesäure, deshalb giebt *Mohr* dem Eisensalz den Vorzug; wir glauben aber, dass die Kleesäuretitriranalyse neben den unten anzugebenden einfachen Proben vollständig ausreiche, und lassen diejenige mit dem Eisenoxyduldoppelsalz, die mit mancherlei schwierigen Umständen verbunden ist, unerwähnt. Die Volumanalyse mit Kleesäure wird mit der für Alkalimetrie gebrauchten Normalsäurelösung vorgenommen. Das Aeq. des Mangansuperoxyd ($Mn\,O_2$) in Grammen ist 43,57; ein Zehnteläquivalent ist noch eine etwas zu grosse Menge, man wägt deshalb $\frac{4,357}{2} = 2,178$ Gramm ab. Der Braunstein muss sich in ganz feingepulvertem Zustand befinden und gut getrocknet sein. Das Trocknen geschieht in einer über einer Flamme stehenden dickwandigen Kupferschale, man rührt das Pulver mit einem Thermometer um und löscht die Flamme, wenn letzteres auf 110° C. gestiegen, es steigt auch nach entfernter Flamme noch etwa bis auf 120° C. und dies ist die zweckmässigste Temperatur zur Austreibung des Wassers. Richtig ist, dass bei einer etwa über 200° C. steigenden Erhitzung der Braunstein, ohne Sauerstoff zu verlieren, noch eine ziemliche Menge Wasser abgiebt, allein dies ist nicht mehr hygroskopische Feuchtigkeit, sondern das chemisch gebundene Wasser des Manganits ($Mn_2\,O_3$, $H_2\,O$), und man hat beobachtet, dass der scharf getrocknete Braunstein schwer richtig zu wägen ist, weil er auf der Wage liegend Feuchtigkeit anzieht.

Die genannte Menge feingepulverten und gut getrockneten Braunsteins giesst man in eine Kochflasche von passender Grösse und lässt aus der Quetschhahnbürette etwa 30—40 C.C. Normalkleesäure zufliessen (4,357 Gramm reinen Mangansuperoxyds entsprechen 100 C.C. Normalkleesäure, 40 C.C. also auf die abgewogene Braunsteinmenge entspräche mindestens 80 Proc. Mangansuperoxyd), und setzt zuletzt noch etwa 4—5 C.C. concentrirte Schwefelsäure zu; die Kochflasche bedeckt man mit einem Uhrglase, lässt die Einwirkung vor sich gehen, und fügt nach einiger Zeit, falls bei aufhörender Gasentwicklung am Boden der Flasche noch unzersetztes Braunsteinpulver zu bemerken ist, noch einige C.C. Kleesäure zu und erwärmt gelinde. Ist die Gasentwicklung wieder zu Ende, so giesst man den trüben flüssigen Inhalt der Flasche vom Bodensatze ab, und zu letzterem noch etwas Kleesäure und Schwefelsäure und erwärmt nochmals, bis Alles zersetzt ist. Die in verschiedenen Malen zugefügten Mengen der Kleesäure müssen genau notirt sein. Alle Flüssigkeiten spült man in eine Messflasche (siehe Capitel II.) von 300 C.C. und füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke. Ist die Flüssigkeit sehr trübe (von suspendirtem Eisenoxydhydrat), so giesst man sie auf

ein Filter, und kann vom Filtrat 100 C. C. in weitere Behandlung nehmen und das Resultat mit 3 multipliciren, da man das Ganze auf 300 C.C. verdünnt hatte.

Die Flüssigkeit wird nun mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und auf etwa ihr doppeltes Maass mit Wasser verdünnt. Lässt man einen Tropfen Chamäleonlösung in diese Flüssigkeit fallen, so darf keine Trübung entstehen, da es sonst an Säure fehlt, und es darf kein Chlorgeruch bemerkbar sein, was zu vermeiden ist, wenn gehörig verdünnt wird. Das Titriren erfolgt nun in gewöhnlicher Weise. Man setzt allmählich Chamäleonlösung zu, bis diese nicht mehr entfärbt wird und die letzten Tropfen, etwa 1 Minute lang stehend, die Flüssigkeit blassroth gefärbt lassen. Die Chamäleonlösung ist vorher auf Normalkleesäure titrirt worden. Das Resultat findet man auf folgende Weise. Man reducirt die verbrauchten Mengen Chamäleon auf Normalkleesäure, multiplicirt mit 3, zieht das Product von der ganzen bekannten Menge der verbrauchten Normalkleesäure ab, und multiplicirt den Rest mit 2 (weil man nicht $^1/_{10}$, sondern $^1/_{20}$ Aeq. Braunstein nahm, und nicht alle 300 C. C. der Lösung, sondern nur 100 C. C.) und die gefundene Zahl giebt die Procente von Mangansuperoxyd an.

Ein Beispiel wird die Rechnungsweise klar machen. Es wurden zu 2,178 Gramm Pyrolusit (oder strahligem Braunstein) 50 C. C. Normalkleesäure gegeben; nachdem diese mit der Schwefelsäure ihre Wirkung beendigt hatten, wurde auf 300 C.C. verdünnt, filtrirt und vom Filtrat 100 C.C. abgemessen. Man brauchte 5,8 C. C. Chamäleon zur Oxydation der unverändert gebliebenen Kleesäure. Es war vorher gefunden worden, dass für 4 C. C. Normalkleesäure 18 C. C. Chamäleonlösung gebraucht worden waren, also entsprechen die 5,8 C.C. letzterer 1,28 Normalkleesäure, diese dreimal genommen macht 3,84 und dies von 50 C. C. abgezogen 46,16, was verdoppelt 92,32 Procent Mangansuperoxyd beträgt.


Fig. 53.

b) Eine sehr einfache Methode, welche bei geschickter Handhabung ganz genaue Resultate liefert, ist diejenige von *Bunsen*, welche sich auf Austreibung des Chlors aus Salzsäure mittelst Braunstein,

Freimachung einer äquivalenten Iodmenge aus Iodkalium und Titriren desselben mit unterschwefligsaurem Natron gründet.

Es wird von dem auf angegebene Weise getrockneten Braunstein 0,436 ($^1/_{100}$ Aeq. Mangansuperoxyd) abgewogen, nebst starker Salzsäure in das Kölbchen (Fig. 53) gegossen und in die cylindrische Vorlage von einer Normaliodkaliumlösung, die im Liter 33,2 Gramm des Salzes enthält, so viele C. C. gebracht, als voraussichtlich dem Mangansuperoxydgehalt, reichlich gerechnet, entsprechen kann. Man verbindet das Kölbchen und die Vorlage, die gewöhnlich die Form einer Retorte besitzt, deren Hals an zwei Stellen kugelförmig erweitert ist (siehe Cap. XII. Scheidung und Bestimmung des Antimons), durch die Gasentwicklungsröhre, stellt letztere in den Cylinder zur Abkühlung und erwärmt das Kölbchen über einer Lampe zuletzt bis zum Kochen. Die Destillation ist bald beendigt, das Chlor wird vollständig in der Iodkaliumlösung aufgenommen und das freie Iod mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt, wie Cap. V., S. 116 bei Iod angegeben ist.

Jeder C. C. der Lösung von unterschwefligsaurem Natron entspricht 0,0127 Iod oder 0,00355 Chlor, oder 0,0008 Sauerstoff oder 0,00436 Mangansuperoxyd. Die Anzahl verbrauchter C. C. entspricht daher direct den Procenten an letzterer Verbindung.

2) Gewichtsanalyse zur Bestimmung des nutzbaren Sauerstoffes im Braunstein.

Unter den hierher gehörigen Verfahrensarten ist die bekannteste und zugleich genaueste die von *Will* und *Fresenius* verbesserte, ursprünglich von *Thomson* erdachte Methode, darauf beruhend, dass beim Zusammenbringen von Braunstein, Schwefelsäure und Kleesäure (kleesaurem Kali) diese organische Säure, entsprechend der Menge freiwerdenden Sauerstoffes, zu Kohlensäure oxydirt wird, welche entweicht, so dass aus dem dadurch entstehenden Gewichtsverlust auf die Menge freiwerdenden Sauerstoffes geschlossen werden kann.

$C_2O_3 + MnO_2 + SO_3$ wird $2CO_2 + MnO, SO_3$; n. F.: $H_2C_2O_4 + MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$, also durch je 1 Aequivalent Mangansuperoxyd (welches 1 Aeq. Sauerstoff abgiebt) werden 2 Aeq. Kohlensäure frei gemacht, oder je 4,36 Gramm Braunstein entwickeln 4,4 Gramm Kohlensäure. Es würden also auch 1,00 Gramm Kohlensäure aus 0,99 Mangansuperoxyd entwickelt werden, weil aber eine weniger als 1 Gramm betragende Menge Kohlensäure etwas wenig ist, verdreifacht man am besten die bezeichnete Menge und wägt 2,97 Braunstein ab; wäre dieser reines Mangansuperoxyd, so entwickelte er 3,00 Gramm Kohlensäure. Bei Anwendung der genannten Braunsteinmenge hat man die entwichene Kohlensäure nur durch 3 zu dividiren, und die gefundene Zahl giebt die Procente des Braunsteins an reinem Mangansuperoxyd.

Zur Ausführung des Verfahrens werden 2,97 Gramm fein zerriebener Braunstein und 8 Gramm einfach kleesaures Kali (das man durch Lösen des Kleesalzes, Sättigen mit kohlensaurem Kali, Abdampfen und Krystallisiren erhält) in das Kölbchen *A* des Apparates Fig. 54 gebracht, Wasser bis zu $^1/_3$ des Kolbeninhalts zugesetzt, der Pfropf aufgesteckt und der ganze Apparat, nachdem in *B* etwas englische Schwefelsäure gegossen worden, abgewogen. Der Wachspfropf bei *b* ist geschlossen, es wird bei *d* Luft angesaugt, dadurch eine Luftverdünnung sowohl in *A* als in *B* bewirkt, wodurch beim Aufhören des Ansaugens das Zurücksteigen eines Theiles der Schwefelsäure von *B* nach *A*, und sogleich die Zersetzung des Braunsteins sammt der Kohlensäureentwicklung bewirkt. Nachdem diese etwas nachgelassen, bewirkt man durch neues Ansaugen den Uebertritt einer zweiten kleinen Portion Schwefelsäure und so fort, bis dadurch keine Kohlensäure mehr entwickelt wird, und im Kölbchen *A* kein schwarzes Braunsteinpulver mehr zu bemerken ist. Es wird, sobald man eines Ueberschusses von Schwefelsäure in *A* gewiss ist, der Wachspfropf weggenommen, durch Ansaugen bei *d* die Kohlensäure aus den beiden Flaschen ausgetrieben und nun wieder gewogen. Der Gewichtsverlust ist die Kohlensäure, der, wie schon gesagt, durch 3 getheilt die Procente von Mangansuperoxyd angiebt.

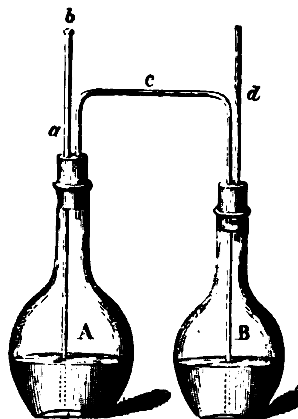


Fig. 54.

Dieses Verfahren hat in dem Falle eine Abänderung nöthig, wenn dem Braunstein als Gangart kohlensaure Verbindungen beigemengt sind, die, wie z. B. kohlensaure Kalkerde, begreiflich durch Entweichen ihrer Kohlensäure ein täuschendes Resultat veranlassen würden. Um dies zu vermeiden, wird der abgewogene fein gepulverte Braunstein in das Kölbchen *A* gebracht, mit 20fach verdünnter Salpetersäure übergossen, wodurch die Kohlensäure ausgetrieben wird, nun das Klare abgeschüttet, der rückständige Braunstein mehrmal mit Wasser übergossen, das auch wieder abgeschüttet wird, und dasjenige, was von Braunsteinpulver mit abgegossen worden, auf einem kleinen Filter gesammelt, etwas nachgewaschen und das Filter sammt den pulverigen Theilchen in den Kolben *A* geworfen. Im Uebrigen wird verfahren, wie oben gesagt, d. h. einfach kleesaures Kali und Wasser zugesetzt, der Apparat zusammengefügt, abgewogen etc.

Mohr wendet einen Apparat an, ähnlich wie er bei der Bestimmung der Kohlensäure angegeben ist, bringt in denselben den Braunstein mit der Schwefelsäure zusammen, saugt die etwa aus den Carbonaten ent-

wickelte Kohlensäure ab, und fügt eine abgewogene Menge krystallisirter Oxalsäure zu.

Erkannt werden die Manganverbindungen daran, dass sie mit Borax oder Phosphorsalz, vor dem Löthrohr in der äussern Flamme erhitzt, amethystrothe Gläser geben, die in der Reductionsflamme wieder farblos werden. Wird eine kleine Menge einer manganhaltigen Substanz auf schmelzendes chlorsaures Kali (das aber selbst manganfrei sein muss) geworfen und kurze Zeit im Schmelzen erhalten und dann erkaltet, so färbt sich das Salz rosenroth, oder pfirsichblüthfarben.

Eine Manganverbindung mit Soda und Salpeter gemengt und auf dem Platinblech geschmolzen; geben durch Bildung von Kaliummanganat (K_2MnO_4) eine grün gefärbte Schmelze.

Bleisuperoxyd mit Salpetersäure erwärmt veranlasst bei Zusatz einer selbst äusserst geringen Menge von Manganoxydulsalzlösung die Bildung von Uebermangansäure ($HMnO_4$), welche die Flüssigkeit, nach dem Absetzen des Bleioxyds, schön purpurroth färbt.

§ 52. Eisen und seine Verbindungen.

I. **Eisen** (Guss- oder Roheisen, Stab- oder Schmiedeeisen, Stahl) enthält zuweilen von metallischen Beimengungen Kupfer (s. Capitel III.) oder Arsen, worüber die *Marsh*'sche Probe entscheidet (s. Capitel VI.). Aber unter den nichtmetallischen Körpern sind einige, die häufige Begleiter der verschiedenen Eisensorten sind, so: Schwefel, nachweisbar durch Lösen in Salpetersäure und Versetzen der Lösung mit etwas salpetersaurer Baryterde, wodurch, im Fall dass Schwefel (nun in Schwefelsäure verwandelt) vorhanden war, ein weisser Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde erfolgt. Im Gusseisen vornehmlich findet sich ausserdem Kohlenstoff, Kiesel und Phosphor. Der Kohlenstoff ist in verdünnter kalter Salpetersäure nicht viel löslich, und findet sich beim Lösen der Metalle im Rückstand als braune oder schwarze, lockere entzündliche Masse. Wird Eisen, das diese Substanzen enthält, in Salpetersalzsäure gelöst, so bleibt nur ein kleiner Rückstand, aus einem Theile der Kieselsäure und Graphit (Kohlenstoff) bestehend. Die Lösung enthält den andern Theil der Kieselsäure und den Phosphor, letztern als Phosphorsäure. Man dampft ein, ohne von dem Rückstand abfiltrirt zu haben, bis zur Trockne. Nun übergiesst man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, wobei alle Kieselsäure mit dem Graphit ungelöst bleibt. Durch Filtriren und Glühen des Rückstandes auf dem Filter gewinnt man die Kieselsäure, während der Graphit bei Luftzutritt

verbrennt. Besser ist es den geglühten Rückstand mit kohlensaurem Natron und Salpeter zu schmelzen und in der geschmolzenen Masse die Kieselsäure nachzuweisen oder zu bestimmen.

Zur Controle wird auf Platindraht eine Sodaperle geblasen; die Kieselsäure, darin aufgenommen, wird zu einem ganz klaren, farblosen, auch nach der Abkühlung unverändert bleibenden Glase gelöst.

Man fällt die abfiltrirte Lösung des Eisens unvollständig mit kohlensaurem Natron (mit Vermeiden eines Ueberschusses), filtrirt, trocknet und glüht das (Phosphorsäure haltende) Eisenoxydhydrat mit der vierfachen Menge trocknen kohlensauren Natrons. Die Phosphorsäure geht an das Natron; durch Auswaschen und Filtriren erhält man sie in Lösung, man setzt der Lösung Salzsäure zu (um das kohlensaure Natron zu zerlegen) und fällt mit einer Lösung von Bittersalz unter Zufügen von etwas Salmiak und Ammoniak die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniumoxyd-Bittererde. Es hat übrigens viel grössere Wichtigkeit, diese Stoffe ihrer Menge nach zu bestimmen, als blos ihre Gegenwart nachzuweisen, da sie in ganz geringer Menge selten fehlen und nichts schaden. Man kann zu diesem Ende das folgende Verfahren einschlagen.

Schmiedeeisen, weiches Gusseisen und ungehärteter Stahl werden in Feilspähne oder Drehspähne verwandelt, hartes Gusseisen wird in einem Eisenmörser zerstossen. Sämmtliche Pulver müssen möglichst fein gesiebt sein.

Zur Bestimmung des Schwefels werden 10 Grm. Eisen in einem Kolben mit Sicherheitsröhre durch Salzsäure in Lösung gebracht und das sich entwickelnde Gas, aus Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und Schwefelwasserstoff bestehend, in eine Lösung von Kupferchlorid geleitet, die sich in mehreren hintereinander verbundenen U-förmigen Röhren befindet. Das entstandene Schwefelkupfer wird rasch abfiltrirt ohne Auswaschen, mit dem Filter durch Salzsäure und chlorsaures Kali in einem bedeckten Becherglase unter Erwärmen oxydirt, mit Wasser verdünnt, filtrirt und im Filtrat die Schwefelsäure durch Chlorbaryum bestimmt. Befürchtet man, dass sich freier Schwefel abgeschieden hat, der der Oxydation entgangen ist, so trocknet man das Filter und verbrennt es in einem Gemenge von Salpeter und Soda, löst das Ganze in Wasser auf, filtrirt wenn nöthig und fügt das Filtrat der ersten Flüssigkeit zu.

Statt des Kupferchlorids wendet *Fresenius* eine alkalische Bleilösung an und schmilzt das erhaltene Schwefelblei mit Salpeter und Soda. In der wässrigen Lösung der Schmelze wird durch Einleiten von Kohlensäure etwa gelöstes Bleioxyd niedergeschlagen, dasselbe abfiltrirt und in dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Man kann auch nach *Elliot* das Gas in reine Kalilauge leiten, nachher mit Chlorgas oder Bromwasser oxydiren und das Filtrat mit Chlorbaryum versetzen.

Am leichtesten und schnellsten bestimmt man den Schwefel, indem man das entwickelte Gas durch eine mit Glasperlen gefüllte senkrechte Röhre leitet und die ersteren mit salzsäurehaltigem Bromwasser benetzt. Der Schwefelwasserstoff geht dadurch sofort in Schwefelsäure über und kann letztere in der heissen Flüssigkeit durch Chlorbaryum direct bestimmt werden. Am besten bedient man sich zu dieser Bestimmung einer weiten ungetheilten Glashahnbürette (Fig. 29, Cap. I), welche unten am weiten Theile mit einer angeschmolzenen und nach oben gebogenen Glasröhre zum Zuleiten des Gases versehen ist. Von Zeit zu Zeit, wenn die Farbe des Broms in der Röhre verschwindet, giesst man Bromflüssigkeit nach und lässt die verbrauchte Lösung oder den Ueberschuss derselben durch den Hahn in einen Kolben abfliessen. Nach beendeter Zersetzung wird die Röhre mit destillirtem Wasser gut nachgespült.

Nach *Gintl* bringt man eine abgewogene, nicht zu geringe Menge des mässig fein zertheilten Roheisens in einen Glaskolben und übergiesst dasselbe mit etwa der 20fachen Menge einer mässig concentrirten, von Säureüberschuss möglichst befreiten Auflösung von Eisenchlorid ($Fe Cl_3$) und digerirt, indem man dem Kolben eine geneigte Stellung giebt, während 8—10 Stunden unter mässigem Erwärmen (25°—30° C.). Das Eisen löst sich unter schwacher Gasentwicklung und unter Bildung von Eisenchlorür ($Fe Cl_2$); es hinterbleibt eine lockere, schwarze Masse, welche den Graphitkohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Silicium neben geringen Mengen ungelösten Eisens enthält. Man sammelt diesen Rückstand auf einem Filter, wäscht rasch aus und trocknet. Die getrocknete Masse wird sammt dem Filter in einen Porzellantiegel eingetragen, dessen Boden mit einer Schicht eines Gemenges von 3 Th. Kalisalpeter und 1 Th. Aetzkali bedeckt ist; nach dem Eintragen der zu oxydirenden Substanz wird dieselbe mit einer andern Partie des oxydirenden Gemenges überschüttet. Der Tiegel wird zuerst mässig, dann allmählich stärker erhitzt. Die Schmelze, welche allen Schwefel als schwefelsaures Salz enthält, wird in Wasser gelöst; die Lösung vom Ungelösten filtrirt und in der klaren Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure als Barytsalz bestimmt.

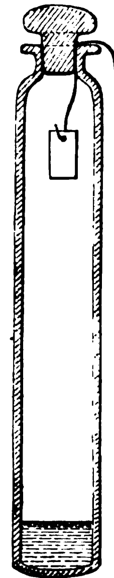
Meineke ändert das von *Gintl* angegebene Verfahren dahin ab, dass er Eisenchlorid durch Kupferchlorid ($Cu Cl_2$) ersetzt, indem bei Anwendung von Eisenchlorid sich nicht unbeträchtliche Mengen basischer Eisensalze ausscheiden, welche die Filtration verlangsamen.

Man giebt zur fein gepulverten Eisenprobe (es können auch zarte Bohrspähne sein) eine mässig concentrirte Lösung von Kupferchlorid, erwärmt gelinde und in kurzer Zeit (1 — 1$^1/_2$ Stunde bei Anwendung von 5 Grm. Eisen) ist die Zersetzung vollendet. Man giesst die Eisenlösung ab und löst das ausgeschiedene Kupfer durch einen neuen Zusatz von Kupferchlorid, dem Kochsalz oder Chlorammonium beigemengt ist, auf. (Das sich bildende Kupferchlorür [$Cu_2 Cl_2$] ist in Kochsalzlösung auflös-

lich.) Die tiefbraun gefärbte Lösung wird vom unlöslichen Rückstand durch Filtration durch ein Asbestfilter getrennt, der Rückstand zuerst mit heisser Kochsalzlösung (zur vollständigen Entfernung des Kupferchlorürs), später mit Wasser vollständig ausgewaschen.

Hierauf spült man ihn sammt dem Asbestfilter in das Becherglas zurück, in welchem die erste Lösung geschah, oxydirt mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali, dampft mit Salzsäure mehrmals zur Trockne und bestimmt in der Lösung die Schwefelsäure auf bekannte Weise als schwefelsauren Baryt ($S\,O_4\,Ba$).

Um über den Schwefelgehalt eines Gusseisens oder Schmiedeeisens sehr schnell einen, zwar nicht analytisch genauen, aber für die Technik in den meisten Fällen hinreichenden Aufschluss zu erhalten, kann man mit Vortheil das *Eggertz*'sche Verfahren benutzen. Derselbe schlägt vor, den Schwefelgehalt des Eisens in der Weise zu bestimmen, dass man den beim Lösen der Probe in verdünnten Säuren sich entwickelnden Schwefelwasserstoff auf ein Silberblech einwirken lässt, wodurch das Silberblättchen je nach der Grösse des Schwefelgehaltes eine eigenthümliche Färbung annimmt. Mit voller Sicherheit kann auf diese Weise der Schwefel nicht bestimmt werden; allein wenn die Proben richtig ausgeführt werden und der Schwefelgehalt nicht höher als 0,1 Procent steigt, so besitzt das Verfahren für praktische Zwecke meistens hinreichende Genauigkeit. Man operirt wie folgt: 0,1 Grm. Roheisen, Schmiedeeisen oder Stahl in Feilspahn verwandelt oder im Stahlmörser pulverisirt, werden in eine cylindrische Flasche von ungefähr 15 Centimeter Höhe und 3 Centimeter Durchmesser (Fig. 55, in $^1/_2$ natürlicher Grösse) eingetragen; zuvor bringt man in die Flasche 1 Grm. Wasser und $^1/_2$ Grm. concentrirte Schwefelsäure. Sofort wird ein blankes Silberblech (3 Centimeter lang, 1,8 Centimeter breit und 0,9 Millimeter dick, mit einem Loch an einem Ende) an einem feinen Metalldraht (Silber oder Platin) so eingehangen, dass das Blech nur wenig unter den Hals der Flasche zu hängen kommt; hierauf wird ein Pfropf eingesetzt, welcher den Draht festklemmt, ohne luftdicht zu schliessen. Man lässt den Apparat 15 Minuten in gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen und nimmt dann das Blech heraus. Man beobachtet nun das Blech neben den Probefarben 1, 2, 3, 4 mit der Lupe auf einem weissen Papier in gutem Licht, aber nicht im Sonnenschein. Durch einige Uebung wird man leicht den zwischen den Probefarben liegenden oder mit einer derselben identischen Farbenton beurtheilen und in entsprechenden Zahlen angeben können.


Fig. 55.

Es entspricht nun

Farbennummer	**1**	**Schwefelprocent**	**0,00**	
-	1,5	-	0,01	
-	2	-	0,02	
-	2,5	-	0,03	
-	3	-	0,04	
-	3,1	-	0,05	
-	3,2	-	0,06	
-	3,3	-	0,07	
-	3,5	-	0,08	
-	3,6	-	0,09	
-	3,7	-	0,10	
-	3,8	-	0,12	(wenigstens)
-	3,9	-	0,15	-
-	4	-	0,20	-

Die einzelnen Farbennummern werden in der Weise bestimmt, dass man 1 die Farbe des eben gescheuerten Silberbleches nennt; 2 die messinggelbe, 3 die tombakbraune, 4 die blaue. Als Normalfarbe für 2 nimmt man frisch gescheuertes gelbes Metall (bestehend aus 60 Kupfer und 40 Zinn); als 3 die Farbe eines Silberbleches, welches während dem Lösen eines schwefelhaltigen Eisens so lange in der Flasche gehangen hat, bis es so braun wie möglich geworden ist und eine Spur von blaugrauer Farbe sich zu zeigen beginnt; für 4 die Farbe einer blau angelaufenen Uhrfeder.

Gutes Schmiedeeisen giebt oft gar keine Färbung. Feilspähne von Rothbrucheisen geben dem Silberblech oft keine stärkere Färbung als 2.

Der Schwefelgehalt von schwedischem Stahl zeigt gewöhnlich nur die Farben 1 bis 1,9.

Der Schwefelgehalt von Roheisen (selbst von schwedischem) ist selten so klein, dass er das Blech nicht färbt. Gewöhnlich ist dieser Gehalt so, dass das Silberblech die zwischen 2 und 3 liegenden Farben annimmt; bei Kanoneneisen zwischen 3,3—3,7 und mitunter darüber. Roheisen, welches das Blech wie Nr. 4, also stahlblau, färbt, wird wahrscheinlich ein rothbrüchiges Stabeisen liefern.

Es darf jedoch nicht übersehen werden, dass bei allen Eisensorten sehr oft der Schwefelgehalt ungleich vertheilt ist und in verschiedenen Theilen desselben Stückes verschieden sein kann.

Bestimmung von Kiesel und Phosphor. Man löst das Eisen in Salpetersäure, dampft ab und erhitzt den Rückstand in der Abdampfschale möglichst stark. Nun mengt man ihn mit seinem 4 fachen Gewicht wasserfreien kohlensauren Natrons und glüht. Nach dem Glühen übergiesst man mit Wasser und filtrirt; Filtrat und Waschwasser werden mit reiner Salpetersäure angesäuert und zur Trockne verdampft. Der Rück-

stand wird mit Wasser behandelt; was ungelöst bleibt, ist Kieselsäure, die auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und nach dem Glühen gewogen wird; nach Abzug der Filterasche erhält man das Gewicht der Kieselsäure. Es kann auch die oben angegebene Methode der qualitativen Nachweisung des Siliciums zur quantitativen Bestimmung angewendet werden. Näheres über das Verfahren, die Kieselsäure in Lösung und ausser dieser in unlöslichen Zustand zu bringen, siehe in Capitel VI. Kieselsäure. Das Filtrat enthält die Phosphorsäure, deren Bestimmung nach Capitel VI. Phosphorsäure vorzunehmen ist.

Zur Bestimmung des Phosphors dient auch das von *Meineke* bei der Schwefelbestimmung angeführte Verfahren. Man operirt ganz auf die oben beschriebene Weise und bestimmt in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung die Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung. Handelt es sich nur um Bestimmung des Phosphors, so kann letzteres Verfahren auch abgekürzt werden. Man bringt das Eisen nach der erwähnten Methode mit Kupferchlorid in Lösung, giesst die Flüssigkeit ab, wäscht den ungelösten Rückstand (mit dem präcipitirten Kupfer) einige Male aus, oxydirt ihn mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali, dampft mit Salzsäure, um die Kieselsäure abzuscheiden, zur Trockne ab, nimmt in Wasser und etwas Salzsäure auf und fällt mit Ammoniak.

Es findet sich immer noch so viel Eisenoxyd vor, dass alle Phosphorsäure in den Niederschlag übergeht; dieser wird auf einem Filtrum gesammelt, gewaschen, dann in Salpetersäure gelöst und in der erhaltenen Lösung die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt.

Man kann auch das Eisen in Salpetersäure lösen, abdampfen und glühen, bis der Kohlenstoff verbrannt ist, dann in Salzsäure lösen und abdampfen bis zur theilweisen Trockne. Man versetzt dann mit Ammoniak, bis Eisenoxyd anfängt, sich auszuscheiden, fügt Salpetersäure hinzu, bis alles wieder gelöst ist, wenn nöthig unter Erhitzen, und fällt in der erkalteten Lösung die Phosphorsäure mit Molybdänlösung.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes hat man zwei Arbeiten auszuführen, wenn man erfahren will, wie viel freier mechanisch eingeschlossener (Graphit), und wie viel gebundener Kohlenstoff vorhanden ist.

Die Bestimmung der Gesammtmenge des Kohlenstoffs geschieht in den Fällen, wo das Eisen zerkleinert — fein gepulvert wie Spiegeleisen, oder in dünne Spähne gefeilt wie weicher Stahl, weiches Eisen oder graues weiches Gusseisen — werden kann, am besten und genauesten durch die organische Elementaranalyse (siehe Capitel XIX.), indem dasselbe mit Kupferoxyd gemengt in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrom verbrannt und die gebildete Kohlensäure bestimmt wird. Da ein feines Pulver, wie es diese Methode voraussetzt, in den wenigsten Fällen erhalten werden kann, so sind andere Verfahren zur Ausführung gekommen, von denen einige im Folgenden gegeben werden.

Bestimmung des Kohlenstoffs durch Brom. Man übergiesst das zu prüfende Eisen, welches in kleinen Stücken (Blech oder Draht) vorliegt, in einem Kolben mit Wasser und setzt etwas Brom hinzu. Zur Beförderung der Lösung des Broms wird öfter umgeschüttelt und hierauf neues Brom hinzugesetzt, wobei immer darauf Sorge getragen werden muss, dass sich die Flüssigkeit nicht erhitzt. Die Operation ist beendet, wenn das Eisen vollständig gelöst und an seiner Stelle eine kohlige Masse sich ausgeschieden hat. Hat man grössere Stücke Eisen angewandt, so würde die vollständige Lösung so viel Zeit erfordern, dass man besser das rückständige Eisen gut abspült, trocknet und wägt. Die Flüssigkeit lässt man klar absetzen, wäscht das Ungelöste zunächst durch Decantation, filtrirt durch Asbest und wäscht die rückständige Masse aus. Sie wird bei 60—70° getrocket, in ein Verbrennungsrohr gebracht und die Verbrennung auf gewöhnliche Weise Capitel XIX. ausgeführt.

Das Eisen kann auch durch Kupferchlorid in Lösung gebracht werden. Man bringt eine Auflösung von Kupferchlorid in den Kolben, in welchem sich das Eisen (in kleinen Stücken) befindet. Es bildet sich lösliches Eisenchlorür, die Kohle bleibt ungelöst. Gegen das Ende wird die Reaction durch Erwärmen unterstützt; die klare Flüssigkeit wird abgegossen und das Ungelöste nochmals mit Kupferchlorid und wenig Salzsäure versetzt (um das metallisch ausgeschiedene Kupfer zu lösen). Die Lösung wird durch Asbest filtrirt, der auf dem Asbestfilter bleibende Rückstand zunächst mit verdünnter Salzsäure, hierauf mit Wasser gewaschen und der Kohlenstoff durch Verbrennen im Sauerstoff oder nach der *Ullgren*'schen Methode bestimmt. An Stelle des reinen Kupferchlorids bedient man sich zweckmässig einer Lösung von 340 Grm. Kupferchlorid und 214 Grm. Salmiak in 2 Liter Wasser, und nimmt für jeden Grm. Eisen 25 C.C. der Lösung. *Ullgren* zersetzt 2 Grm. Eisen durch Kupfervitriollösung in einer Porzellanschale und erhitzt den aus Kupfer und sämmtlichem Kohlenstoff bestehenden Rückstand nach vorherigem Auswaschen in einem kleinen Kolben mit 40 C.C. concentrirter Schwefelsäure, 20 C.C. Wasser und 8 Grm. Chromsäure und bestimmt die entwickelte Kohlensäure nach sorgfältigem Trocknen im Kaliapparate. Am zweckmässigsten bedient man sich hierzu des einfachen, von *Classen* angegebenen Apparates zur Bestimmung der Kohlensäure (siehe Capitel VI.). Die Methode giebt gute Resultate.

Eggertz schlägt zur Gesammtbestimmung des Kohlenstoffs eine colorimetrische Methode vor, welche namentlich da gute Dienste leistet, wo die zu untersuchenden Stahlsorten nur durch den Kohlenstoffgehalt verschieden sind. Man wägt 0,1 Grm. der durch ein Sieb von 0,0004 Meter weiten Oeffnungen hindurchgegangenen feinen Spähne ab und löst dieselben in einem kleinen Glascylinder von 10—12 Centimeter Höhe und 1—1,2 Centimeter Weite in chlorfreier Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht. Wäre Chlor vorhanden, so würde die Lösung gelb erscheinen.

Man setzt bei geringem Kohlenstoffgehalt 1,5 — 2,0 C.C. Säure, oder bei bedeutenderen Mengen (weisses Roheisen) 4 — 5 C.C. Säure hinzu. Das Eisen löst sich sofort unter Brausen auf; in der Flüssigkeit schwimmen noch dunkle Flocken herum, die durch Erhitzen im Wasserbad auf 80° C. vollständig in Lösung gebracht werden können. Es ist hauptsächlich darauf zu sehen, dass bei möglichst gleichen Temperaturen und unter gleichen Umständen gearbeitet wird. Je mehr sich die Flocken lösen, um so intensiver wird die Färbung; in 2 — 3 Stunden hört die Gasentwicklung auf und die Lösung ist vollständig. Zeigen sich noch dunkle, schwarze Punkte, so rühren dieselben von Graphit her. Man kühlt nun durch Eintauchen in kaltes Wasser ab, giesst den Inhalt des Lösecylinders in eine in C.C. getheilte Bürette und setzt so viel destillirtes Wasser hinzu, bis man die Färbung der Normallösung erreicht. Letztere findet sich in einem Glase von gleichem Durchmesser und gleicher Wandstärke, wie die eben erwähnte Bürette. Man beobachtet die beiden Flüssigkeiten gegen das einfallende Licht oder gegen ein Blatt weisses Papier, und kann auf diese Weise 1 — 2 Zehntel-C.C. leicht unterscheiden, also den Kohlenstoffgehalt auf 0,01 — 0,02 % genau bestimmen. Die vergleichende Normalflüssigkeit wird bereitet, indem man Stahl von genau bekanntem Kohlenstoffgehalt (auf analytisch-chemischem Wege ermittelt) in Säure löst und die Lösung auf soviel C.C. verdünnt, als der Stahl Zehntelprocente Kohlenstoff enthält.

Es ist bei dieser Bestimmung zu beachten, dass die Temperatur beim Lösen möglichst auf 80° (nicht niedriger, weil die Flüssigkeit dunkler, und nicht höher, weil sie dann zu hell wird) zu halten ist, und dass die Vergleichung mit der Normalflüssigkeit an demselben Tage vorgenommen wird, an welchem die Lösung gemacht wurde, weil die Farben sich nach einigen Tagen ändern, blasser werden.

Statt der erwähnten Normalflüssigkeit kann man sich auch anderer bedienen.

Man löst z. B. schwach gebrannten Zucker in Alkohol, verdünnt entsprechend mit Wasser und controlirt die Lösung mittelst einer Normalstahllösung.

Blogdet-Britton änderte das *Eggertz*'sche Verfahren dahin ab, dass er nicht eine einzige Normallösung, sondern eine grössere Anzahl solcher anwendet, welche jeweils bestimmten Kohlenstoffgehalten entsprechen. Die Normalflüssigkeiten bestehen aus verdünntem Alkohol, der mit gebranntem Kaffee mehr oder weniger stark gefärbt ist; sie befinden sich in versiegelten Röhren von 10,5 Centimeter Länge und 1,5 — 2 Centimeter Durchmesser. Die am schwächsten gefärbte Flüssigkeit entspricht in ihrer Farbe genau einer Lösung von 1 Grm. Eisen mit 0,02 % Kohlenstoffgehalt in 15 C.C. Salpetersäure, die folgende einer gleichen Lösung von 1 Grm. Eisen mit 0,04 % Kohlenstoff und so weiter mit Abstufungen von 0,02 % bis zu 0,3 % Kohlenstoffgehalt. Die Röhren,

welche diese Lösungen enthalten, werden neben einander in einem Gestelle derart angebracht, dass zwischen je zweien ein Zwischenraum bleibt, in welchen die Röhre mit der Lösung der zu untersuchenden Eisensorte zum Vergleichen eingesteckt werden kann.

Es wird nun 1 Grm. des zu untersuchenden Eisens feinvertheilt in eine 10 Zoll lange Röhre von 1,5 Zoll Durchmesser gebracht und darin mit 10 C.C. chlorfreier Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht) während 15 bis 20 Minuten digerirt. Die Lösung wird in ein Becherglas gegossen, der Rückstand nochmals mit 5 C.C. Säure bis zur vollständigen Lösung erwärmt, worauf letztere Lösung ebenfalls in das Becherglas zur ersten gebracht wird. Man lässt abkühlen und filtrirt den gesammten Inhalt des Becherglases in ein 5 Zoll = 15 Centimeter langes Glasrohr von gleichem Durchmesser wie die im Gestelle sich befindlichen. Diese Röhre wird hierauf zur Vergleichung in das Gestelle gebracht.

Als Vorsichtsmassregel ist anzugeben, dass die erste Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden muss, weil beim Erwärmen die Farbe etwas geschwächt werden kann. Enthält die Probe über 0,3 % Kohlenstoff, so löst man von derselben nur 1 Grm., ist der Kohlenstoffgehalt aber sehr gering, so werden 2 Grm. zum Versuch abgewogen.

Statt der erwähnten Normallösungen werden auch andere, beständigere, vorgeschlagen. So benutzt *Valentin* eine durch Einwirkung des Sonnenlichtes zersetzte Lösung von Indigoschwefelsäure; *Hermann* zieht eine Lösung von doppelt chromsaurem Kali, mit einer grössern oder geringern Menge einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul versetzt, jener vor.

Um einerseits die Quantität Graphit, andererseits die Quantität des gebundenen Kohlenstoffs zu bestimmen, verfährt man in der Weise, dass man zunächst die Gesammtkohlenstoffmenge bestimmt, dann die Menge des vorhandenen Graphits; die Differenz giebt den gebundenen Kohlenstoff an.

Die Menge des Graphits wird gefunden, indem man etwa 10 Gramm des Eisens in erwärmter verdünnter Salzsäure löst, filtrirt und den Rückstand gut auswäscht. Er kann neben Graphit noch Kieselsäure und eine humusartige Substanz, von dem gebundenen Kohlenstoff herrührend, enthalten. Letztere beiden werden durch Behandeln des vom Filter vollständig abgespülten Niederschlags in eine kleine Kochflasche und Behandeln mit verdünnter Natronlauge (zu concentrirte Lauge löst feinzertheilten Graphit) gelöst. Der Graphit bleibt ungelöst und wird auf ein kleines in getrocknetem Zustande vorher gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen, bei etwa 120° C. getrocknet und gewogen. Da dieser Rückstand noch andere Körper, Kieselsäure, Eisenoxyd etc. enthalten kann, wird er zur Controle noch im Sauerstoffstrome verbrannt und die Kohlensäure, in Kalilauge aufgefangen und gewogen. Statt des Verbrennens im Sauerstoff

kann hier, wie bei der Gesammtkohlenstoffbestimmung, das *Ullgren*'sche Verfahren angewendet werden.

Zieht man den Graphit von dem Gesammtkohlenstoffgehalt ab, so erhält man die Menge des gebundenen Kohlenstoffs.

Die Bestimmung des Eisens und seine Trennung von den Oxyden des Mangan, Zink etc. siehe B. dieses Capitels.

II. **Schwefelsaures Eisenoxydul** (Eisenvitriol). Es soll aus meergrünen, hellen, nicht theilweise verwitterten (weissüberzogenen), oder durch Lufteinfluss oxydirten (braunfleckigen) Krystallen bestehen, die beim Zerreiben und Trocknen bei 100° C. 44 Proc. Wasser verlieren. In Wasser muss er sich vollständig lösen lassen.

Manche Eisenvitriolsorten des Handels sind an der Oberfläche mit einer dünnen Schicht einer klebrigen organischen Substanz (Dextrin, Zuckersyrup) überzogen, um die zu schnelle Oxydation des Salzes, beim Liegen an der Luft, zu verhindern.

Die Lösung desselben darf durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden; ein blankes Eisenblech in dieselbe gestellt darf nicht einen rothen Ueberzug annehmen, und mit Ammoniak versetzt darf die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeitsschicht nicht blau erscheinen (Kupfer). Der mit Ammoniak erzeugte Niederschlag soll nicht zu dunkelgrün oder braun sein, sondern höchstens schmutzig grünweiss (Eisenoxydsalz). Nach dem Abfiltriren der mit Ammoniak versetzten Lösung und Abdampfen darf nicht ein weisser Niederschlag sich bilden (Zink). Auch soll die mit überschüssigem Aetznatron versetzte Lösung, von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt, nach dem Sättigen mit Säuren und Zusetzen von gelöstem kohlensaurem Natron nicht einen Niederschlag geben (Zinkoxyd, und namentlich Thonerde, die sich in vielen Eisenvitriolsorten in namhafter Menge als Alaun findet und zu mehreren Verwendungen sehr schädlich ist).

Ueber Bestimmung des Eisengehaltes siehe dies Capitel B.

III. **Schwefelsaures Eisenoxyd.** Das trockne neutrale Salz ist weiss, löst sich in Wasser nicht sehr leicht, aber vollständig mit röthlichbrauner Farbe auf. In Schwefelsäure ist es nicht löslich.

Da es meist aus Eisenvitriol gemacht wird, so sind die in diesem vorkommenden Verunreinigungen auch hierin zu suchen. Ob es Salpetersäure enthält, erfährt man durch einen Tropfen schwefelsaurer Indigolösung, die damit erwärmt sich entfärben muss, wenn diese Säure vorhanden ist. Lösung von rothem Blutlaugensalz darf mit der Lösung desselben keinen blauen Niederschlag hervorbringen (Eisenoxydulsalz).

Der Eisenalaun ist auf dieselbe Weise zu untersuchen, wie die eben aufgeführten beiden schwefelsauren Eisensalze.

IV. **Schwefeleisen** (Eisenkies, Schwefelkies, Pyrit). Die Kiese, sowohl Eisen- als Kupferkies, werden gegenwärtig vielfach, anstatt gedie-

genen Schwefels, zur Darstellung von Schwefelsäure gebraucht, zu dieser Verwendung ist ihr Werth vom Gehalt an Schwefel bedingt. Man bestimmt den Schwefel nach *Pelouze* durch Zusammenbringen von 1 Gramm feingemahlenem und bei 100° getrocknetem Pyrit mit 5,3 Gramm trocknem reinem kohlensaurem Natron, 7 Gramm chlorsaurem Kali und 5 Gramm scharf getrocknetem Kochsalz in einem Tiegel, oder statt dessen, namentlich da, wo häufig derartige Analysen auszuführen sind, besser in einem leichter zu handhabenden Gefäss, z. B. in einem schmiedeeisernen oder kupfernen Löffel; die Masse wird erhitzt und während 10 Minuten rothglühend erhalten; hierauf lässt man erkalten, zieht die Masse mit kochendem Wasser aus und titrirt das nicht an Schwefelsäure gebundene Alkali nach der alkalimetrischen Methode Capitel VII. C. Das fehlende kohlensaure Natron ist in schwefelsaures umgewandelt, aus dem der Schwefelgehalt leicht berechnet werden kann.

Um den Schwefel zu bestimmen, welcher in gerösteten Pyriten zurückbleibt, kann obiges Verfahren ebenfalls sehr zweckmässig befolgt werden, nur sind wegen des geringern Schwefelgehaltes die Proportionen etwas abzuändern.

5 Gramm gerösteter Kies, 5,3 Gramm reines kohlensaures Natron und 5 Gramm chlorsaures Kali werden (ohne Kochsalz) gemischt und mit dem Gemisch auf dieselbe Weise verfahren, wie vorhin beschrieben worden ist.

Kolb ändert das Verfahren von *Pelouze* dahin ab, dass er statt chlorsaures Kali Kupferoxyd als Oxydationsmittel anwendet; im Uebrigen bleiben sich die Operationen gleich.

Genauere Resultate erhält man, wenn die Schmelze von 0,5 Grm. Kies und 5 Grm. eines Gemenges von 5 Grm. kohlensaurem Natron und 2 Theilen chlorsaurem Kali mit Wasser ausgelaugt, filtrirt, mit Salzsäure neutralisirt und in der siedenden Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt wird. *Fresenius* schmilzt 0,5 Grm. bei 100° getrockneten Kies mit 5 Grm. einer Mischung, die aus 2 Theilen kohlensaurem Natron und 1 Theil Salpeter hergestellt ist; löst in Wasser und leitet, um etwa mit in Lösung gegangenes Blei abzuscheiden, Kohlensäure ein, filtrirt und kocht den Rückstand mit kohlensaurer Natronlösung aus. Das Filtrat hiervon vereinigt man mit der Hauptflüssigkeit, versetzt das Ganze mit Salzsäure und verdampft mehreremale unter jedesmaligem Zusatz von Salzsäure zur Trockne, um die Salpetersäure zu verjagen. Schliesslich fällt man die filtrirte Lösung des vorher mit Salzsäure benetzten Rückstandes mit Chlorbaryum und bestimmt den schwefelsauren Baryt. Jedenfalls ist das Schmelzen mit chlorsaurem Kali vorzuziehen, weil sie schneller auszuführen ist und gute Resultate liefert.

Sehr gut gelingt das Aufschliessen des Schwefelkieses mit einer Lösung von Brom in Salzsäure, wodurch sämmtlicher Schwefel in Schwefelsäure übergeführt wird, die in der entstandenen Lösung dann durch Chlor-

baryum bestimmt werden kann. Sollte hierbei der schwefelsaure Baryt noch eisenoxydhaltig sein, so kann er durch Auskochen mit Salzsäure von dem Eisen leicht befreit werden.

Zur Bestimmung des Kupfers in den Kiesen werden 5 Grm. derselben in Königswasser oder Bromsalzsäure gelöst und im ersteren Falle die Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure verjagt. Die eine oder andere Lösung wird durch Abdampfen von dem grössten Theil der Salzsäure befreit, das Eisenoxyd durch Erwärmen mit schwefliger Säure reducirt, der Rest derselben durch Kochen verjagt und die filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag, welcher aus Schwefelkupfer, Schwefelarsen, wenig Schwefelblei und Schwefelantimon besteht, wird abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und in einem Porzellantiegel eingeäschert und geglüht. Hierauf wird der Rückstand in Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, mit Wasser verdünnt und filtrirt und das mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzte Filtrat im Wasserbade abgedampft. Das rückbleibende schwefelsaure Bleioxyd wird abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen und im Filtrat das Kupfer als Kupferoxyd oder als Halb-Schwefelkupfer bestimmt (siehe Capitel XI).

Man kann auch in dem Niederschlage der Schwefelmetalle das Schwefelarsen und Schwefelantimon durch Schwefelnatrium lösen, und das rückständige Schwefelkupfer, nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, wie vorhin bestimmen.

V. Das **salpetersaure Eisenoxyd** kommt flüssig im Handel vor, soll eine vollkommene Lösung sein, deren Stärke durch das Aräometer zu prüfen ist. Man prüft auf Schwefelsäure (weil oft Eisenvitriol, der mit Salpetersäure behandelt worden, anstatt des reinen Salzes in den Handel kommt), indem man eine Probe davon mit destillirtem Wasser verdünnt und einige Tropfen einer Lösung von Chlorbaryum zusetzt. Erfolgt ein weisser in Salzsäure nicht löslicher Niederschlag, so ist Schwefelsäure zugegen; nur eine namhafte Menge dieser letztern lässt aber auf die angedeutete vorschriftswidrige Bereitungsart schliessen; geringere Schwefelsäurespuren können von Verunreinigungen der Salpetersäure herrühren und haben für die meisten Zwecke keinen schädlichen Einfluss. Die salpetersaure Eisenbeize soll häufig einen sehr grossen Ueberschuss von Salpetersäure enthalten. Ungefähr kann man dies erfahren, wenn man mit Wasser verdünnt und kocht, wobei Fällung eines basischen Salzes erfolgt, wenn nicht Säure in ziemlichem Ueberschuss vorhanden war. Genaueren Aufschluss giebt nur die Bestimmung des Eisenoxyds einerseits und der Salpetersäure andererseits, wozu die Methoden, die in diesem Capitel B. und Capitel VI. angegeben sind, dienen.

Unter dem sehr unpassenden Namen salpetersaures Eisen, welches zweckmässiger auch salpeterschwefelsaures Eisen oder einfach Eisenbeize genannt wird, kommt im Handel eine in der

Schwarzseïdenfärberei sehr häufig angewandte Beize vor, welche durch Einwirkung von Salpetersäure (mit oder ohne Zusatz von etwas Schwefelsäure) auf krystallisirten Eisenvitriol ($SO_4 Fe + 7aq$) bereitet ist. Diese Beize, welche gewöhnlich ein specifisches Gewicht von 1,50 (46° B^é') besitzt, besteht hauptsächlich nur aus $^2/_3$ schwefelsaurem Eisenoxyd ($Fe_2 \begin{cases} H_2 O_2 \\ 2 SO_4 \end{cases} = 2 SO_3, Fe_2 O_3, H_2 O$), welches jedoch noch kleine Mengen theils von Eisenoxydul, theils von Salpetersäure, manchmal auch beide gleichzeitig enthalten kann.

Das Eisenoxydul wird dadurch erkannt und selbst bestimmt, dass man ein bestimmtes Volumen Beize mit Wasser verdünnt und hierauf mit titrirter Chamäleonlösung versetzt, bis diese nicht mehr entfärbt wird. Oder man kann auch die verdünnte Beize kalt mit kohlensaurem Baryt digeriren, wodurch das Eisenoxyd gefällt wird, während das Eisenoxydul in Lösung bleibt.

Zur Bestimmung der Salpetersäure behandelt man die Beize mit einem Ueberschuss von Barytwasser. Hierbei wird Alles, mit Ausnahme der Salpetersäure, ausgefällt. Das Filtrat, sowie die Waschwasser, nachdem durch einen Kohlensäurestrom der Ueberschuss des Baryts als kohlensaurer Baryt abgeschieden und abfiltrirt wurde, lassen beim Verdampfen auf dem Wasserbade einen Rückstand von salpetersaurem Baryt, aus dessen Gewicht der Gehalt an Salpetersäure berechnet wird.

Die Schwefelsäure wird durch Zusatz von Chlorbaryum als schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen und bestimmt.

Die Menge des in der Beize gelösten Eisens (sowohl als Eisenoxyd und Eisenoxydul) erhält man am einfachsten durch Abdampfen zur Trockne und starkes Glühen, wobei reines Eisenoxyd zurückbleibt.

Wird von diesem das Gewicht des schon bestimmten Eisenoxyduls abgezogen, so ergiebt sich die Menge des in der Beize enthaltenen Eisenoxyds.

Diese Eisenbeize enthält gewöhnlich

Schwefelsäure	19 — 20 %,
Eisenoxyd	17 — 18 %,
Eisenoxydul	1 — 2 %,
Salpetersäure	1 — 2 %,
Wasser	59 — 61 %.

VI. **Essigsaures Eisenoxydul** und essigsaures Eisenoxyd (Eisenbeize, Eisenbrühe, holzessigsaures Eisen, Schwarzbeize).

Das aus Essig oder Holzessig bereitete flüssige Product ist auf sein specifisches Gewicht (siehe Anhang, Aräometrie) zu untersuchen. Für die meisten Anwendungen soll das Eisen als Oxydul sich darin befinden. *Runge* empfiehlt eine höchst einfache Probe — Eintauchen des Fingers — wodurch die Haut einen eigenthümlichen, unangenehmen, lange haftenden Eisengeruch (neben dem Essig- oder Holzessiggeruch) anneh-

men soll, wenn Oxydulsalz vorhanden, wogegen dies nicht geschehen soll, wenn das Eisen nur als Oxyd zugegen ist. Man prüft übrigens auf den Oxydgehalt der Brühe durch Zusatz einiger Tropfen der Lösung von Blutlaugensalz; wenn hierdurch eine starke blaue Fällung entsteht, ist gleichzeitig Oxydsalz vorhanden. Wird eine Lösung des oxyd- und oxydulhaltigen Salzes mit fein zerriebener Kreide in einer Flasche geschüttelt, so wird das Eisenoxyd als braunes Hydrat niedergeschlagen, das Oxydul bleibt in Lösung. Wenn man von zwei gleichen Portionen der Eisenbrühe die eine mit Salpetersäure kocht, um Alles in Oxyd zu verwandeln, und daraus mit Aetznatron oder kohlensaurem Natron das Eisenoxyd fällt, sammelt, auswäscht, glüht, abwägt, die andere zuerst mit Kreide in einer verschlossenen Flasche schüttelt, dann rasch filtrirt und auswäscht, das Filtrat mit Salpetersäure erwärmt, mit Aetzammoniak fällt, den Niederschlag sammelt, auswäscht, glüht und abwägt, so kann man aus der Differenz des Gewichtes der beiden Niederschläge zu technischem Zweck genau genug auf das Verhältniss des Oxydulsalzes zum Oxydsalze schliessen. Der Rest nach Abzug des zweiten Niederschlages vom ersten giebt das Eisenoxyd; das Eisenoxydul berechnet sich aus dem zweiten Niederschlag, indem je 80 Gewichtstheile desselben als 72 Eisenoxydul berechnet werden. Genauere Bestimmungsmethoden von Eisenoxydul und Oxyd siehe am Schlusse dieses Capitels, B.

Eine sehr wesentliche Prüfung ist die auf Eisenvitriollösung. Zusetzen von Chlorbaryumlösung zu der verdünnten Eisenbrühe: weisser Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich ist — Schwefelsäure.

Durch Abwägen einer gewissen Menge der Eisenbrühe, Sammeln, Auswaschen, Trocknen und Abwägen des durch Chlorbaryum erzeugten Niederschlages (vgl. Schwefelsäurebestimmung Capitel VI.) kann man die Menge des Eisenvitriols berechnen, die zugesetzt worden. Man darf auf je 10 Gewichtstheile des niedergeschlagenen schwefelsauren Baryt 11 Gewichtstheile Eisenvitriol annehmen. Anstatt des Eisenvitriols soll zuweilen sogar Mutterlauge von der Eisenvitriolbereitung zugefügt werden, auf welche die Untersuchung in der nämlichen Weise wie auf Eisenvitriol zu führen ist.

VII. **Eisenchlorür** und **Eisenchlorid**, salzsaures Eisenoxydul und salzsaures Eisenoxyd.

Man prüft das Eisenchlorür mittelst Blutlaugensalz, wodurch nur ein blassblauer Niederschlag hervorgebracht werden soll, oder mit Ammoniak, wodurch ein grünlicher (nicht brauner) Niederschlag erzeugt werden muss, auf einen Gehalt von Oxydsalz, der übrigens, wenn auch nicht reichlich, doch in geringerer Menge immer vorhanden sein wird.

Das Chlorid ist auf Oxydul zu prüfen mit rothem Blutlaugensalz, womit keine blaue Fällung erfolgen darf. Es kann übrigens, wie oben beim essigsauren Eisenoxyd angegeben, auf Oxydul geprüft werden, oder wie bei der Eisenbestimmung, siehe dieses Capitel B., verfahren

werden, wenn man den Gehalt der beiden Salze bestimmen will. Das Salz soll nicht freie Salpetersäure enthalten, was an dem Chlorgeruch beim Erhitzen der Lösung in einem Reagensgläschen erkennbar ist. Beide sind auf Kupfer zu prüfen durch Einstellen eines blanken Eisenstückes, das sich nicht roth überziehen darf.

VIII. **Kaliumeisencyanür** und **Kaliumeisencyanid** (Ferrocyankalium und Ferridcyankalium, gelbes und rothes Blutlaugensalz, gelbes und rothes blausaures Kali).

Im krystallisirten Zustande sind beide Salze nur selten mit schädlichen Beimengungen in beträchtlicher Menge versetzt. Man prüft das gelbe Blutlaugensalz auf kohlensaures Kali durch Einlegen eines Krystalles in verdünnte Salzsäure, wodurch keine Gasentwicklung erfolgen darf. Auf schwefelsaures Kali werden beide Salze geprüft durch Lösen, Ansäuern der Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure und Zusatz von Chlorbaryum, wodurch im Falle des Zugegenseins von Schwefelsäure ein weisser Niederschlag erfolgt, der in Säuren unlöslich ist.

Chlorverbindungen sind im krystallisirten rothen Blutlaugensalz immer spurweise vorhanden, in den flüssig in den Handel kommenden dagegen in grosser Menge vorfindlich. Das Chlor ist nachzuweisen und, wenn man will, zu bestimmen durch Mengen einer abgewogenen Probe der Verbindung mit der doppelten bis dreifachen Menge reinen Salpeters und der zehnfachen wasserfreien kohlensauren Natrons, Glühen in einem Tiegel, Lösen in destillirtem Wasser, Versetzen mit reiner Salpetersäure bis zur sauern Reaction und Bestimmen des Chlor durch titrirte Silberlösung, oder als Chlorsilber wie bei Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure Capitel VI. angegeben ist.

Das flüssige, rothe, »blausaure Kali« ist noch andern willkürlichen Verfälschungen ausgesetzt und immerhin ein weit weniger zuverlässiges Präparat, als das krystallisirte Salz.

Es gehört hierher das sogenannte Blaupulver, das ein Nebenproduct bei der Bereitung des gelben Blutlaugensalzes sein soll, vielleicht aber gelegentlich der Bereitung rothen Blutlaugensalzes, oder durch unvollkommenes Einleiten von Chlor in trockenes gelbes Blutlaugensalz gewonnen wird. Bei diesem Salz ist zuerst die Löslichkeit zu untersuchen: eine abgewogene Menge wird mit Wasser übergossen, auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, der Rückstand gut bei 100° C. getrocknet und gewogen. Dieser Rückstand wird dann mit etwas Aetznatron gekocht und soll sich dabei bis auf wenig Eisenoxyd lösen; ein körniges Pulver verriethe absichtliche oder zufällige, nicht von der Darstellungsart herleitbare Beimengungen, Sand, Thon etc. Das Filtrat ist nun zu prüfen, wie oben für das gelbe und rothe Blutlaugensalz angegeben worden. Man überzeugt sich ferner, ob es nicht ein Gemisch des gelben und rothen Salzes ist, wenn man einige Tropfen Eisenchloridlösung zusetzt,

wodurch eine blaue Fällung erfolgt, im Falle gelbes Blutlaugensalz zugegen ist.

Die Prüfung gelben und rothen Blutlaugensalzes auf ihren Gehalt an reinem Kaliumeisencyanür wird vorgenommen wie unten bei Berlinerblau angeführt ist.

IX. **Eisencyanürcyanid** (Berlinerblau, Pariserblau, blausaures Eisen).

Das reine Pariserblau ist ein dichter tiefblauer Körper von muschligem Bruch mit Metallglanz. Das Berlinerblau ist etwas heller und von erdigem Ansehen, und enthält mehrere Beimischungen, z. B. Alaunerde, Zinkoxyd, Thon, Kreide, Gyps etc. Man findet die meisten dieser Stoffe am sichersten und kann am besten ihre Mengen bestimmen, wenn man die Cyanverbindungen zuerst zerstört. Dies geht am leichtesten vor sich durch Mengen des abgewogenen Pulvers derselben mit einem gleichen Gewichtstheil salpetersauren und 3fachen Gewichtstheilen schwefelsauren Ammoniumoxyds. 2 Gramm Substanz sind eine passende Menge. Das Gemenge wird unter Vermeidung aller Verluste in eine kleine tubulirte Retorte gebracht, diese mit einer Vorlage ohne alle Dichtung verbunden und über einer Lampe erhitzt. Alle basischen Körper mit Ausnahme des Ammoniak bleiben in der Retorte zurück. Man bringt Wasser und etwas Chlorwasserstoffsäure zu dem Rückstande und erwärmt; derselbe wird sich hierbei, wenn nicht Schwerspath, Gyps, Sand, Thon u. s. w. dem blauen Farbestoff zugemischt waren, lösen. Die Lösung dient zum Nachweis der oben genannten, oft als Zusatz zu Berlinerblau gefundenen Körper. Wird die salzsaure Lösung von dem ungelösten Theile durch Filtriren getrennt und zu einem Theile derselben etwas kleesaures Ammoniak gesetzt, so erfolgt eine Trübung, wenn Kalkerde vorhanden war. Sie ist in Form von Gyps zugesetzt, wenn gleichzeitig nachgewiesen werden kann, dass das Filtrat, das man nach dem Kochen der blauen Farbsubstanz mit sehr verdünnter Salzsäure und Filtration erhält, mit Chlorbaryumlösung eine starke Fällung von schwefelsaurem Baryt erzeugt, und auf kohlensaure Kalkerde ist zu schliessen, wenn die blaue Farbmasse mit verdünnter Salzsäure behandelt aufbraust. Ein anderer Theil des in Salzsäure aufgenommenen Retortenrückstandes wird mit Aetznatronlösung im Ueberschuss übergossen, die Flüssigkeit gekocht und von dem braunen Niederschlag, der dadurch entsteht, getrennt; es zeigt Schwefelwasserstoffwasser derselben zugesetzt die Gegenwart von Zinkoxyd an, indem dadurch weisse Flocken entstehen; wird ein anderer Theil dieser alkalischen Lösung zuerst mit Salzsäure gesättigt, dann mit kohlensaurem Ammoniumoxyd versetzt, so erfolgt bei Gegenwart von Thonerde ein weisser flockiger Niederschlag. Wird einem Theile der salzsauren Lösung Aetzammoniak zugesetzt, von dem Niederschlag durch Filtration getrennt, und der Lösung phosphorsaures Natron und etwas Ammoniak zugefügt, so entsteht bei Gegenwart von Bittererde ein

weisser Niederschlag. Schwerspath und Gyps bleiben ersterer ganz, letzterer zum Theil in dem in Salzsäure unlöslichen Theile des Retortenrückstandes und lassen sich erkennen durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natron oder durch Mengen des Pulvers mit Kohle und Glühen in einem Platintiegel. Die Gegenwart dieser Körper wird in letzterem Falle angezeigt, wenn die erkaltete Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser übergossen den Geruch des Schwefelwasserstoffs entwickelt; in der dadurch erhaltenen verdünnten Lösung wird Baryterde durch Schwefelsäure, Kalkerde durch kleesaures Ammoniumoxyd nachgewiesen. Erkannt wird Berlinerblau durch die Capitel XVIII. angegebenen Reactionen.

Wird eine Lösung von Ferrocyankalium (Blutlaugensalz) mit verdünnten stärkern Säuren gekocht, so schlägt sich eine weisse Substanz nieder, welche an der Luft blau wird und deren Zusammensetzung durch die Formel

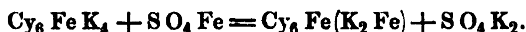


$$Cy_6 Fe (K_2 Fe)$$

ausgedrückt wird.

Sie ist also ein Doppelsalz, in welchem die Hälfte des Kaliums durch Fe (Eisen) ersetzt ist.

Diese Verbindung wird auch erhalten, wenn man eine siedende Lösung von reinem Eisenvitriol in eine luftfreie Lösung von Ferrocyankalium giesst:



$$Cy_6 Fe K_4 + S O_4 Fe = Cy_6 Fe (K_2 Fe) + S O_4 K_2.$$

Die Eigenschaft dieses Körpers unter dem Einfluss von Sauerstoff, Chlor, chromsaurem Kali, überhaupt von oxydirenden Körpern in Berlinerblau überzugehen, ist in der Technik vielseitig benutzt.

Bei dieser Oxydation entstehen ausser Berlinerblau noch Ferrocyankalium und Eisenoxydhydrat:



$$6 (Cy_6 Fe,\ K_2 Fe) + O_3 = Cy_{18} Fe_7 + 3 (Cy_6 Fe K_4) + Fe_2 O_3$$

Weisse Verbindung — Berlinerblau — Ferrocyankalium — Eisenoxyd.

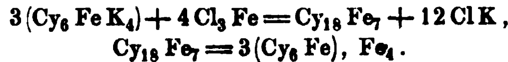
Durch Doppelzersetzung von Ferrocyankalium mit einem löslichen Eisenoxydsalz erhält man dies eigentliche Berlinerblau als dunkelblauen Niederschlag, welcher aber stets, selbst nach sorgfältigem Auswaschen, mehr oder weniger Ferrocyankalium enthält.

Giesst man z. B. das Eisenoxydsalz nach und nach in einen Ueberschuss von Ferrocyankaliumlösung, so erhält man einen reichlichen dunkelblauen Niederschlag, welcher in der Mutterlauge und selbst in den ersten Waschwassern unlöslich ist. Wird aber mit reinem Wasser ausgewaschen, so fängt er nach und nach an sich zu lösen und die Lösung wird am Ende eine vollständige.

Es ist dies das lösliche Berlinerblau, dessen Zusammensetzung durch die Formel $Cy_{12} Fe_5 K_2$ ausgedrückt werden kann.

Verfährt man umgekehrt, dass heisst, giesst man die Ferrocyankalium-

lösung in einen Ueberschuss des Eisenoxydsalzes, so erhält man das auch in reinem Wasser unlösliche Berlinerblau:



$$3(Cy_6\,Fe\,K_4) + 4\,Cl_3\,Fe = Cy_{18}\,Fe_7 + 12\,Cl\,K\,,$$
$$Cy_{18}\,Fe_7 = 3(Cy_6\,Fe),\ Fe_4\,.$$

Eine charakteristische Reaction dieses Berlinerblau ist, dass es beim Kochen mit Kalihydrat in Ferrocyankalium und Eisenoxydhydrat zersetzt wird:



$$3(Cy_6\,Fe),\ Fe_4 + 12\,K\,H\,O = 3\,Cy_6\,Fe\,K_4 + 2(Fe_2\,H_6\,O_6)\,.$$

Unlösliches Berlinerblau in Pasteform, mit etwas krystallisirter Oxalsäure zerrieben, löst sich zu einer tiefblauen Flüssigkeit, welche früher häufig als blaue Tinte oder zum Bläuen der Wäsche verwendet wurde.

Verschieden vom eigentlichen Berlinerblau ist das Turnbullblau, welches durch doppelte Zersetzung von Ferricyankalium durch ein Eisenoxydulsalz erhalten wird.

Seine Zusammensetzung ist $Cy_{12}\,Fe_5$:



$$2(Cy_6\,Fe\,K_3) + 3\,Cl_2\,Fe = Cy_{12}\,Fe_5 + 6\,Cl\,K\,.$$

Die Farbenüance des Turnbullblau ist schöner als die des eigentlichen Berlinerblau.

Durch Kochen mit Kalihydrat wird es in Ferrocyankalium und in Eisenoxyduloxydhydrat verwandelt:



$$Cy_{12}\,Fe_5 + 8\,K\,H\,O = 2(Cy_6\,Fe\,K_4) + Fe_3\,O_4\,,\ 4\,H_2\,O\,.$$

Das Turnbullblau kann wie das Berlinerblau und in denselben Umständen in einer löslichen und in einer unlöslichen Modification erhalten werden.

Die lösliche Modification (welche stark kalihaltig ist und einen schön violetten Stich besitzt) giebt blaue Niederschläge von complicirter Zusammensetzung wenn man sie mit Lösungen anderer Metallsalze zusammenbringt.

Diejenigen, welche mit Zinnoxydul oder Zinnoxydsalzen erzeugt werden, zeigen eine blaue Nüance von ausgezeichneter Reinheit und Schönheit.

Das zinnhaltige Eisencyanblau kann ebenfalls in löslicher und unlöslicher Modification erhalten werden.

Man weiss, dass Ferricyankalium in Lösungen von Eisenoxydsalzen keinen blauen Niederschlag, sondern nur eine klare. dunkelgrün-röthliche Flüssigkeit bildet.

Der Zusatz einer reducirenden Substanz (welche sie auch sein mag) zu dieser Flüssigkeit bewirkt, entweder sogleich oder nach und nach, einen blauen Niederschlag, entweder weil das Ferricyankalium zu Ferrocyankalium oder das Eisenoxydsalz zu Eisenoxydulsalz reducirt wird. Bei Anwendung von Zinnchlorür hat der blaue Niederschlag die reinsten und schönsten Nüancen.

Man wird also bei Untersuchungen von Eisencyanblau-Sorten, be-

sonders wenn dieselben von grosser Schönheit sind, stets auf die Gegenwart von Zinn reflectiren müssen.

Die Nachweisung des Zinns geschieht sehr leicht durch Schmelzen der blauen Farbe bei Rothglühhitze mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Salpeter, wodurch zinnsaures Natron gebildet wird, Auflösen des Rückstandes in Salzsäure und Behandeln der nöthigenfalls filtrirten sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff, wodurch Schwefelzinn, $Sn S_2$, nach und nach niedergeschlagen wird.

Sogenanntes Waschblau ist oft mit Stärkemehl versetztes Berlinerblau; es wird mit Wasser gekocht zur steifen Gallerte, die nach dem Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure durch weiteres Kochen wieder dünn wird, die Farbe setzt sich aus dieser Lösung bald zu Boden und kann untersucht werden nach Capitel XVIII.

Soll die Bestimmung der Beimengungen ihrer Menge nach vorgenommen werden, so ist nach vorangegangener qualitativer Prüfung mit einer bestimmten Menge der Farbsubstanz die Zerlegung wie angegeben vorzunehmen und die Trennung und Bestimmung der Basen nach den am Schlusse dieses Capitels B., ferner nach den in den Capiteln VII., VIII. und IX. angegebenen Methoden vorzunehmen.

Die Gehaltsbestimmung des Blutlaugensalzes, der Schmelze und des Berlinerblau ist auf folgendem Wege ausführbar.

Man wägt von

gelbem Blutlaugensalz oder einer Schmelze	42,222	Gramm	oder	2 Aeq.
rothem Blutlaugensalz	32,933	-	-	1 -
Berlinerblau	28,666	-	-	$^2/_3$ -

(das Aeq. in Decigrammen gedacht) ab.

Das gelbe Blutlaugensalz ($Fe Cy, 2 Ka Cy + 3 aq$), n. F.: ($K_4 Fe C_6 N_6 + 3 H_2 O$), lässt sich durch verschiedene Oxydationsmittel in rothes Blutlaugensalz umwandeln, so auch durch Chamäleonlösung. Auf 2 Aequivalente dieses Salzes = 422 bedarf es hierzu ebensoviel Chamäleonlösung als auf 1 Aequivalent Kleesäure, um diese in Kohlensäure umzuwandeln. Man kann also leicht auf den Kleesäuretitre (1 Aeq. = 63 Grm. $C_2 O_3 + 3 aq$. in 1 Liter Flüssigkeit) reduciren. 100 C. C. dieser Flüssigkeit = $^1/_{10}$ Liter = 6,3 Grm. Kleesäure ($C_2 O_3 + 3 aq$) fordern also ebensoviel Chamäleonlösung, als die genannte Menge (42,222 Grm.) Kaliumeisencyanür.

Das Verfahren ist folgendes: Die Schmelze oder das Blutlaugensalz wird, nachdem genau gewogen worden, in Wasser gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale mit etwas Salzsäure stark angesäuert und dann mit Chamäleonlösung aus der Bürette versetzt, bis die Farbe der letzteren nicht mehr verschwindet. Die Anzahl C. C. des Chamäleon werden auf Normalkleesäure berechnet, und die gefundene Anzahl C. C. dieser Säure entspricht den Procenten an reinem Kaliumeisencyanür, die in dem Blutlaugensalz oder der Schmelze enthalten sind.

Säuert man mit Schwefelsäure an, so kann es zuweilen vorkommen, dass im Anfang der Titration eine weissgelbe Trübung entsteht, herrührend von einer Ferromangancyanverbindung, die unlöslich ist; bei weiterem Zusetzen von Chamäleon löst sich dieser Körper wieder, indem das Eisen in den Oxydzustand übergeht.

Rothes Blutlaugensalz oder Blaupulver u. s. w. wird in der angegebenen Menge abgewogen und zuerst durch ein reducirendes Mittel in gelbes Blutlaugensalz umgewandelt. Zur Reduction kann Eisenvitriollösung unter gleichzeitigem Hinzufügen von überschüssiger Aetznatronlauge dienen, es wird Eisenoxydul und Oxyd gefällt und die Lösung ist eine Ferrocyankalium- oder Kaliumeisencyanürlösung mit überschüssigem Alkali. (Ebenso kann die Reduction mit schwefliger Säure oder sauren schwefligsauren Salzen ausgeführt werden.) Man filtrirt, wäscht und verdünnt die Flüssigkeit auf 300 C. C., wovon 100 genommen und ganz ebenso behandelt, d. h. mit Salzsäure übersättigt und mit Chamäleonlösung austitrirt werden. Das gefundene Resultat, das man durch eine zweite Probe mit 100 C. C. Lösung controliren kann, wird natürlich mit 3 multiplicirt.

Berlinerblau. Das eigentliche Berlinerblau enthält auf 7 Aeq. Eisen 9 Aeq. Cyan ($3 Fe Cy$, $2 Fe_2 Cy_3$), n. F.: ($Fe_7 C_{18} N_{18}$) oder ($Fe_7 Cy_{18}$) und das Aeq. desselben ist = 430. Wird 1 Aeq. dieser Verbindung mit Aetznatronlauge gekocht, so wird Eisenoxydhydrat niedergeschlagen und 3 Aeq. Ferrocyankalium gehen in Lösung. Weil man aber oben zur Prüfung des Ferrocyankalium nur 2 Aeq. anwandte, bedarf es auch nur $^2/_3$ Aeq. Berlinerblau. Die alkalische Lösung wird abfiltrirt, auf 300 C. C. verdünnt, davon 100 C. C. zur Probe genommen und mit diesen verfahren wie oben angegeben, d. h. mit Salzsäure versetzt und mit Chamäleonlösung austitrirt. Das Resultat wird mit 3 multiplicirt, auf Kleesäuretitre reducirt und die entsprechenden C. C. der Normalkleesäure als Procente reinen Berlinerblaues in Rechnung gebracht.

Es muss hierzu bemerkt werden, dass ein reines Berlinerblau von obiger Formel sich wohl nicht im Verkehr finden lassen wird. Es enthält immer Wasser und etwas von dem Fällungsmittel, abgesehen von absichtlichen Beimischungen, um die Farbe zu verdünnen, von welchen oben die Rede war. Ferner giebt es je nach der Darstellung blaue Eisencyanverbindungen von andern Formeln als die obige. Um einen Anhaltpunkt zu haben, wie viel Procente reinen Berlinerblaues man etwa in einem guten Präparat erwarten darf, kann man feinstes Pariserblau der beschriebenen Untersuchung unterwerfen und dessen Gehalt in Procenten notiren, um bei allen spätern Untersuchungen fraglicher käuflicher Sorten mit demselben vergleichen zu können.

Erkannt werden die Eisenverbindungen dadurch, dass sie, mit Salpetersäure erwärmt, so dass sie sich als Oxyde in Lösung begeben, nach starker Verdünnung,

mit Lösung von gelbem Blutlaugensalz blaue Niederschläge liefern. Oxydulsalze geben mit diesem Reagens nur blassblaue Fällungen. Oxydsalze sollen mit rothem Blutlaugensalz keine Niederschläge erzeugen, dagegen durch Gallustinctur dunkelblau gefärbt werden.

Ueber das Verhalten der ungelösten Eisenverbindungen vor dem Löthrohr siehe Capitel III. Vorprüfung.

Ueber Bestimmung und Trennung des Eisens von andern Körpern siehe am Schlusse des Capitels sub B.

X. **Eisenerze.** Der Gehalt der Eisenerze an Eisen kann durch verschiedene Methoden bestimmt werden: 1) Man sucht das Eisen des zu untersuchenden Erzes in metallisches Eisen, in einen Eisenkönig überzuführen und schliesst aus dem Gewichte desselben auf den Eisengehalt des Minerals — Analyse auf trocknem Wege — oder 2) es wird das Eisen durch Maass- oder Gewichtsanalyse bestimmt — Analyse auf nassem Wege.

1) Analyse auf trocknem Wege.

Die Proben werden in Thontiegeln ausgeführt; es muss in diesem Falle dem Erze die zur Reduction nothwendige Quantität Kohle beigemischt werden. Statt der gewöhnlichen Thontiegel können auch solche Verwendung finden, welche mit Holzkohlenpulver ausgefüttert sind, und hier braucht dem Erze keine Kohle beigemengt zu werden, weil durch die reducirenden Einflüsse des Kohlenfutters das Eisen in metallischen Zustand übergeführt wird. Die Fütterung der Tiegel wird in folgender Weise vorgenommen. Man bereitet sich eine Mischung von 4 Theilen Holzkohlenpulver und 1 Theil Syrup, arbeitet die Masse in einem Mörser unter Hinzufügen von wenig Wasser durch, bis sie homogen ist und sich mit den Fingern ballen lässt; oder man mischt feine Holzkohle mit Gummiwasser, so dass eine sich leicht ballende Masse entsteht, oder endlich kann das Holzkohlenpulver nur mit Wasser angemacht werden.

Die gut fabricirte Masse wird in den Tiegel eingebracht und mit einem Messingpistill an die Wandungen des Tiegels angedrückt.

Die so gefütterten Tiegel müssen vor ihrer Anwendung zuerst langsam, dann scharf getrocknet werden; man bringt sie deshalb am Ende in einen zur Rothglut erhitzten Raum; nach dem Trocknen lässt man abkühlen und untersucht nun die Fütterung, welche namentlich frei von Sprüngen sein soll. Sollten solche sich zeigen, so müssen sie mit Kohlenmasse verstrichen und nachher wieder getrocknet werden.

Zum Probiren der Eisenerze kann beinahe jeder gute Windofen angewandt werden; gute Dienste leistet aueh der *Sefström*'sche Gebläseofen. (Siehe Fig. 7, Seite 8.)

Die in den Erzen enthaltenen Gangarten müssen verschlackt werden; nur in sehr seltenen Fällen sind die Erdarten den Erzen gerade in der

Qualität und Quantität eigen, dass sie beim Glühen eine flüssige Menge bilden; in weitaus den meisten Fällen muss dem Erze zur Verschlackung dieser Beimengungen ein sogenannter Zuschlag, d. h. eine Masse beigegeben werden, welche mit den vorhandenen Gesteinsarten beim Glühen ein geschmolzenes Glas liefert. Diese Zuschläge sind selbstverständlich je nach der Natur der Gangart des betreffenden Erzes verschieden. Als Zuschläge werden benutzt:

Kieselsäure bei Erzen, wo solche nicht in genügendem Maasse vorhanden ist. Man schreckt Bergkrystall oder Quarz ab und pulvert; kieseliger Sand, gemahlene Feuersteine leisten in den meisten Fällen dieselben Dienste. Glas und in einigen Fällen Porzellanthon (Kaolin) können ebenfalls statt Kieselsäure gebraucht werden; man schreckt Glas ab und pulvert fein.

Schieferthon bildet namentlich mit Kalk ein gutes Flussmittel, enthält aber meistens etwas Eisen. Feuerfester Thon kann den Schieferthon ersetzen.

Hochofenschlacken (am besten die wenig gefärbten), bestehend aus Thonerde und Kalksilicat, geben ein gutes Flussmittel für gangartarme und kieselsäurehaltige Erze.

Boraxglas ist wegen seiner leichten Schmelzbarkeit mit Vorsicht anzuwenden, da es sich mit Eisenoxyden vor der Reduction verbindet. Um die Schmelzbarkeit zu vermindern, wird Kalk zugesetzt.

Kalk wird als gebrannter, gepulverter oder als kohlensaurer Kalk angewandt. Dolomit kann ihn ersetzen. Flussspath wird statt Kalk oder Thon gebraucht. Man muss weisse Varietäten auswählen, welche keine metallhaltigen Minerale enthalten.

Bei der Auswahl dieser Zuschläge ist stets darauf zu achten, dass dieselben kein Eisen halten (wie z. B. Schieferthon, feuerfester Thon); jedenfalls ist ein Gehalt an Eisen nicht zu übersehen und muss in Rechnung gebracht werden. Materialien, welche phosphorsaure Salze, Schwefelmetalle (wie manche Kalksorten) enthalten, sind ebenfalls verwerflich und wenn immer möglich durch andere, reinere zu ersetzen.

Das Probenehmen. Ist das zu untersuchende Erz in seiner ganzen Masse gleichförmig, so hat die Wahl der Probe keine Schwierigkeiten; man schlägt ein kleineres Stück ab, pulvert dasselbe und hat dann sein Probemehl.

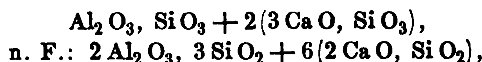
Meistens hat man es aber mit ungleichartigen Erzen zu thun, weshalb man suchen muss, sich eine Durchschnittsprobe herzustellen, um den wahren Werth des Erzes kennen zu lernen. Es werden an verschiedenen Stellen der Lagerstätte Erzstücke genommen (mehrere Kilogramme), zerkleinert, gut gemengt, auf einer Ebene ausgebreitet und hiervon etwa der 4. Theil an möglichst verschiedenen Orten ausgewählt, dieser gröblich gestossen, wieder ausgebreitet und so fortgefahren, bis der Rest (mehrere Gramme) durch ein feines Sieb hindurchgeht. Das Zerkleinern

kann anfänglich in gusseisernen Apparaten vorgenommen werden, später ist es besser, Porzellanmörser anzuwenden, um nicht zu riskiren, dass das bei Anwendung eines eisernen Mörsers abgeriebene Material einen Einfluss auf die Probe ausübe.

Das Probemehl wird bei 110° bis 120° getrocknet und kann dann zur Analyse verwandt werden. Die Quantität, welche gewöhnlich zu einer Analyse gebraucht wird, beträgt = 1,875 Grm. (einen halben Probircentner).

B e s c h i c k u n g s v e r h ä l t n i s s e. Wie schon erwähnt, sind je nach der Natur des Erzes die Zuschläge anderer Art; immer muss darauf gesehen werden, dass eine reine, gut geflossene Schlacke erhalten wird, und zwar muss die Menge derselben so gross sein, dass der Metallkönig vollständig bedeckt ist.

Im Allgemeinen soll eine Schlacke von der Zusammensetzung der Hochofenschlacke:



$$Al_2O_3,\ SiO_3 + 2(3\,CaO,\ SiO_3),$$

n. F.: $$2\,Al_2O_3,\ 3\,SiO_2 + 6(2\,CaO,\ SiO_2),$$

erhalten werden. In Procenten macht es aus:

Kieselsäure	38	oder ungefähr	$2^1/_2$	Theile
Thonerde	15		1	-
Kalk	47		3	-

Um eine derartige Schlacke zu erhalten, können folgende Flussmittel in den beigesetzten Verhältnissen gemischt werden:

Quarz	1		1,92	=	36,5 %
Porzellanerde	2	Kieselsäure 0,92			
		Thonerde 0,82	0,82		15,5 -
Kalk	$2^1/_2$		2,5		48 -
Glas	$2^1/_2$	Kieselsäure	1,75	=	35 -
		Basen als Thonerde	0,75		15 -
Kalk	$2^1/_2$		2,5		50 -
Schieferthon oder feuerfester Thon	3	Kieselsäure	1,8	=	35 -
		Thonerde	0,9		17 -
Kalk	$2^1/_2$		2,5		48 -

Ist die quantitative Zusammensetzung des Erzes bestimmt, so kann somit leicht die nöthige Menge und Qualität des Zuschlages berechnet werden.

Da nicht immer genaue quantitative Analysen ausgeführt werden können, so hilft man sich durch Vorproben, indem man das Erz mit verschiedenen Beschickungen gleichzeitig schmilzt und je nach den erhaltenen Proben die Zuschläge definitiv wählt.

Zu solchen Vorproben kann z. B. angewandt werden:

	1.	2.	3.
	Gewichtstheile		
Glas . .	4	2,5	1
Kalk . .	1,5	2,5	4

Praktische Verhältnisse geben folgende Zusammenstellungen (auf 10 Gewichtseinheiten Erz berechnet):

1) Erze, welche beinahe keine Gangarten enthalten:

1)	Glas	2,5 bis 2
	Kalk	2,5 - 3
2)	Sand	1 - 0
	Porzellanerde .	2
	Kalk	2,5
3)	Hochofenschlacke	5
4)	Flussspath . .	5
5)	Kreide . . .	1
	Flussspath . .	1
	Thon	1,5 bis 2

2) Eisen mit quarziger Gangart:

1)	Glas	1
	Kalk	4
2)	Porzellanthon .	2
	Kalk	4
3)	Kreide . . .	2
	Flussspath . .	2,5
	Thon	0,5

Bei armen Erzen:

4)	Kreide . . .	2
	Flussspath . .	3,5 bis 4
	Thon	0,7 - 0,8

Für Eisensilicate:

5)	Kreide . . .	1,5 bis 2
	Flussspath . .	1,5 - 2
	Thon	0,5

3) Erze mit kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, Manganoxydul etc.:

1)	Glas	3 bis 4
	Kalk	1,5 - 2
2)	Sand	1
	Porzellanthon .	2
	Kalk	1,5
3)	Thon	1 - 1,5
	Quarz	2 - 4

4) Kieselsäure und thonerdehaltige Erze:

1)	Glas	2,5 bis 0
	Kalk . . .	2,5 - 3
2)	Porzellanthon .	0 bis 2
	Kalk . . .	2 - 3
3)	Kreide . . .	2 - 2,5
	Flussspath . .	2 - 2,5

Bei Anwendung von Borax werden nach *Kerl* folgende Verhältnisse gewählt:

1) für reine Erze mit nur wenig Erden:

Calcinirter Borax	2,5
Kreide . . .	2,5

2) für kalkige Erze:

Calcinirter Borax	3,5 bis 3
Kreide . . .	1 - 1,5

3) für kieselige Erze:

Calcinirter Borax	1 - 1,5
Kreide . . .	3,5 - 3.

Untersucht man neben dem Gehalt an Eisen gleichzeitig, ob die gewählte Mischung sich auch für den Hochofenbetrieb eignet, so wendet man keine andern Zuschläge an, als solche, die im Grossen gebraucht werden können, und nimmt namentlich auch auf den Aschengehalt des im Hochofen benutzten Brennmaterials Rücksicht, setzt eventuell der Probe eine entsprechende Menge der betreffenden Asche zu. Ungefütterte Tiegel dürfen hier nicht angewandt werden, weil Bestandtheile des nicht gefütterten Tiegels in die Schlacke gehen, und dadurch die Beurtheilung derselben beeinflussen.

Schmelzprocess. Da der Schmelzprocess bei den verschiedenen Oefen ziemlich dieselben Operationen umfasst, so sei hier der allgemeine Gang einer solchen Arbeit kurz beschrieben. 1,875 Grm. des fein gepulverten Erzes wird in einer Achatschale mit dem Zuschlag innig gemischt und das Gemenge in den getrockneten, gefütterten Tiegel eingetragen; auf die Masse wird eine Schicht Flussspath gebracht und der Tiegel bis zum Rande mit Kohlenpulver gefüllt. Der Tiegel wird mit einem Thondeckel verschlossen und mit Thonbrei verschmiert.

Hierauf setzt man ihn auf einen feuerfesten Stein (Käse) in den Ofen ein, füllt letzteren mit Brennmaterial an und entzündet von oben. Ist das Wasser und die Kohlensäure, welche im Erze enthalten sein konnten, entwichen, so steigert man allmählich die Hitze bis zur Weissgluth. In 30—40 Minuten ist die Schmelzung bei gut ziehenden Oefen vollendet. Man schliesst die Züge ab und lässt langsam erkalten, nimmt dann den oder die Tiegel (wenn man mehrere Proben zugleich machte) sammt dem Käse heraus, zerbricht sie vorsichtig, nimmt den Eisenkönig heraus und trennt ihn durch einige Schläge von der anhaftenden Schlacken-

kugel. Die Schlacke wird zerkleinert und mit einem Magneten auf Eisen geprüft. Die Gesammtmenge des Eisens wird gewogen.

Ist eine Probe gut gelungen, so muss die Schlacke farblos, durchscheinend und glasig, oder weiss, hell- oder bläulichgrau, undurchsichtig und halbglasig, porzellan- oder emailartig sein und keine Eisenkugeln enthalten.

Der Eisenkönig muss dunkelgrün und körnig oder auf dem Bruche wohlgeformt mit ebener Oberfläche sein, und sich leicht von der Schlacke trennen lassen. Ist das Eisen in der Schlacke zerstreut, so war die Temperatur zu niedrig oder es fehlte an den richtigen Zuschlägen. Eine Zertheilung des Eisens kann übrigens auch herrühren von zu frühem Herausnehmen des Tiegels oder vom Schütteln, während die Masse noch flüssig ist.

Fremde Körper, welche sehr oft in den Erzen zugegen sind, ändern die normale Beschaffenheit des Eisenkönigs, sowie auch diejenige der Schlacke, und zwar sind die physikalischen Eigenschaften je nach den betreffenden Körpern von einander abweichend.

Phosphor macht den König hart und spröde, er besitzt weisse Farbe.

Bei Gegenwart von Schwefel ist der König weiss oder hellgrau und besitzt oft netzförmige Structur; die Schlacke kann blau gefärbt sein.

Ist Mangan zugegen, so ist der König äusserlich glatt, frei von Graphit, hart, bricht unter dem Hammer ziemlich leicht und zeigt einen weissen, krystallinischen oder dichten körnigen Bruch. Die Schlacke ist glasig, durchscheinend, amethyst- oder bernsteinfarbig, oder glasig, undurchsichtig und gelblichgrün oder braun.

Titan. Der König ist äusserlich glatt, bricht leicht unter dem Hammer, besitzt einen dunkelgrauen, matten oder krystallinischen Bruch. Er hängt fest an der Schlacke, welche sich oft harzglänzend, schwarz und merkwürdig gefaltet im Aeussern zeigt. Ausserdem ist die Oberfläche der Schlacke, zuweilen auch die des Königs, mit einem charakteristischen kupferfarbenen Ueberzuge von Cyanstickstofftitan bedeckt. Oft ist die Schlacke glasig und hat eine blaue Nüance.

Wenn Chrom vorhanden ist, so schwankt das Product zwischen einem glatten, gut geschmolzenen König mit zinnweissem, glänzendem, krystallinischem Bruch und einer halbgeflossenen, weissen oder hellgrauen schwammigen Masse, je nach der Menge des im Eisen enthaltenen Chroms. Viele Eisen- und Chromlegirungen ritzen leicht Glas. Die Schlacke ist harzglänzend und dunkelfarbig, zuweilen von einer dünnen metallischen Schicht umgeben.

Werden die Versuche genau ausgeführt, so weichen die Resultate bei gleichen Proben höchstens einige Zehntel-Procent von einander ab. — Wie aus dem Gesagten hervorgeht, enthalten die Könige, je nach der

Beschaffenheit des Erzes, stets Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel etc., woraus unmittelbar folgt, dass die Resultate einen höhern Gehalt angeben, als die auf nassem Wege erhaltenen. Da sich aber die auf trocknem Wege erhaltenen Ergebnisse denen nähern, welche man im Grossbetrieb erwarten darf, und auch die Beschaffenheit des erhaltenen Königs und die Eigenschaften der Schlacke in den meisten Fällen unmittelbar Aufschlüsse über den Betrieb im Grossen geben, so bietet dieses Verfahren gewisse Vortheile, welche nicht zu unterschätzen sind, und welche. trotz der grossen Schwierigkeiten, die es namentlich dem Ungeübten darbietet, dasselbe doch neben dem »nassen Wege« als zweckmässig und wichtig erscheinen lassen.

2) Analyse auf nassem Wege.

a) Maassanalytische Methoden.

Lösung. Das Erz wird fein gepulvert, bei 100° bis 120° getrocknet, und eine abgewogene Menge desselben in einem Kolben in heisser concentrirter Salzsäure gelöst. Soll später mit Chamäleon titrirt werden, so ist es zweckmässig, die Lösung mit Schwefelsäure zur Verjagung der Salzsäure auf dem Wasserbade zu erwärmen und hernach in Wasser zu lösen. Je schwerer das Erz in Säure löslich ist, um so feiner muss es gepulvert und um so concentrirter die Säure sein; für ganz schwer lösliche Mineralien wendet man rauchende Salzsäure an und unterstützt die Lösung durch Erwärmen, ohne jedoch zum Sieden zu gelangen. Zweckmässig wird dann auch unter Druck gearbeitet, was einfach dadurch geschehen kann, dass man den Kolben mit einem durchbohrten Kautschukrohr, welches ein doppelt knieförmig gebogenes Glasrohr trägt, verschliesst. Der eine Schenkel taucht in einen Cylinder, in welchem eine mehrere Zoll hohe Quecksilbersäule sich befindet.

Sollte ein Erz trotz aller dieser Mittel von Salzsäure doch nur schwer angegriffen werden, so schmilzt man es mit saurem schwefelsaurem Kali, anfangs bei gelinder, später bei starker Hitze zusammen, und löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure.

Soll nicht der Gesammtgehalt des Eisens in einem Mineral bestimmt werden, sondern nur das vorhandene Oxydul, so muss die Lösung bei Luftabschluss vorgenommen werden. Es kann dies geschehen, indem man in den Kolben, in welchem die Lösung vor sich geht, einen Strom von Kohlensäure leitet, oder einfacher auf folgende Weise: Man schüttet zunächst in den Kolben die Säure, erwärmt und setzt etwas doppelt kohlensaures Natron oder ein Stückchen Marmor zu; sobald alle Luft ausgetrieben ist, giebt man vorsichtig das Erz ein, und schliesst sofort mit einem Kautschukpfropf, durch welchen ein doppelt knieförmig gebogenes Glasrohr gesteckt ist, dessen eines Ende während der Digestion in ein

Becherglas mit ausgekochtem Wasser taucht. Statt dessen kann auch bequemer der Kolbenverschluss durch ein Kautschukventil bewirkt werden. (Siehe B. dieses Capitels: Bestimmung von Eisenoxyd und Eisenoxydul.)

Will man in einem Erze sowohl den Oxyd- als den Oxydulgehalt bestimmen, so muss man zwei Versuche ausführen: erstens ist der Oxydulgehalt, zweitens der Gesammteisengehalt beide als Oxyd zu bestimmen, die Differenz giebt die vorhandene Oxydmenge an.

Soll nicht nur das Oxydul, sondern der Gesammteisengehalt bestimmt werden, so muss immer das vorhandene Eisenoxyd, welches theilweise schon im Erze sich findet, theilweise erst bei der Lösung sich bilden konnte, in Oxydul übergeführt werden, welche Operation nach einer der bei der Analyse der Metalle der Eisengruppe angegebenen Methoden ausgeführt wird.

Ist auf die eine oder andere Weise alles Eisen zu Oxydul reducirt, so kann zur Titration geschritten werden, wobei man eines der später beschriebenen Verfahren in Anwendung bringen kann.

b) Gewichtsanalytische Methode.

Fuchs hat eine Methode vorgeschlagen, welche darauf beruht, dass man das Eisen in Oxyd verwandelt, mit metallischem Kupfer das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt und aus dem Verlust an metallischem Kupfer auf die vorhandene Eisenmenge schliesst.

Zu dem Zwecke werden von schlechtern Erzen 2 bis 3 Gramm, von bessern 1 bis $1^1/_2$ Gramm, fein gepulvert in einem langhalsigen Kolben mit Salzsäure gelöst. Das in der Lösung vorhandene Chlorür wird durch Zusatz von chlorsaurem Kali in kleinen Portionen nach und nach in Chlorid übergeführt. Der Process ist beendet, wenn die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht, oder wenn Ferridcyankalium mit einem Tropfen der Lösung keinen blauen Niederschlag mehr erzeugt. Man füllt den Kolben zur Hälfte mit Wasser an und treibt durch Kochen alles Chlorgas aus. Hierauf hängt man einen gewogenen Streifen von ganz reinem Kupfer (ungefähr 6 Gramm) in die Lösung, und lässt die Flüssigkeit immer fort kochen. Der Kupferstreifen wird entweder spiralförig aufgerollt und in den Kolben geworfen, oder man hängt ihn an Platindrähten auf, welch letztere mit dem Pfropfen befestigt werden; als Verschluss dient ein Kautschukpfropf mit eingesetztem Glasröhrchen. Das Kochen muss ununterbrochen, aber langsam fortgehen, bis die Eisenlösung farblos oder ganz schwach grünlich geworden ist. Hierauf giebt man den Streifen in ein Becherglas mit destillirtem Wasser, wenn er aufgehängt war, oder man stürzt den Kolben in einem Wasserbehälter um, falls er unbefestigt in der Flüssigkeit lag. Nachdem der Streifen mit reinem

Wasser gewaschen ist, wird er zwischen Fliesspapier getrocknet und gewogen.

Die Reaction lässt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:



$$Fe_2 Cl_6 + Cu_2 = Fe_2 Cl_4 + Cu_2 Cl_2 = 2 Fe Cl_2 + 2 Cu Cl.$$

Es entspricht somit 1 Molecül des gelösten Kupfers = 1 Molecül Eisen, oder 1 Atom = 63,4 Gewichtstheile gelöstes Kupfer geben uns 1 Atom = 56 Gewichtstheile Eisen an. Die gesuchte Eisenmenge wird also erhalten durch Multiplication des Kupferverlustes mit 56 und Division durch 63,4.

Beispiel. Abgewogen = 1 Grm. des Eisenminerals. Diese Probe wird auf oben beschriebene Weise in Lösung gebracht, mit chlorsaurem Kali oxydirt und in die Eisenoxydlösung ein Streifen Kupfer gehängt.

Der Kupferstreifen wiege = 6 Grm.

Nach der Reduction wiege der

Kupferstreifen = 5,5 Grm.

Somit ist (6 — 5,5) = 0,5 Grm. Kupfer in Lösung gegangen.

Es entsprechen nun

63,4 Grm. Kupfer = 56 Grm. Eisen,

$$1 \quad - \quad - = \frac{56}{63,4} \text{ Grm. Eisen,}$$

$$0,5 \quad - \quad - = \frac{56 \times 0,5}{63,4} = 0,441 \text{ Grm. Eisen.}$$

In 1 Grm. des Eisenerzes ist enthalten = 0,441 Grm. Eisen,

- 100 - - - - - - = 44,1 - -

Das untersuchte Eisenerz enthält folglich

44,1 % Eisen.

Enthält ein Eisenerz Oxyd und Oxydul und will man die Menge des einen und des andern für sich kennen, so bestimmt man die Menge Oxyd, ohne vorher mit chlorsaurem Kali zu oxydiren; in einer zweiten Probe bestimmt man den Gesammteisengehalt und erhält aus der Differenz die Quantität des vorhandenen Eisenoxyduls.

Diese Methode der Eisenbestimmung zeichnet sich durch die Einfachheit des anzuwendenden Apparates aus; im Weiteren hat sie vor den maassanalytischen Methoden keine grossen Vortheile; denn wenn dort die Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul die unangenehmste Arbeit ist, (Titriren mit Chamäleon), so darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass das Kochen mit Kupfer ebenfalls mehrere Stunden in Anspruch nehmen kann und dass während dieser Operation die Luft keinen Zutritt haben darf, weil durch neue Oxydation entsprechend mehr Kupfer in Lösung geht.

Im Uebrigen ist noch zu bemerken, dass wenn im Erze Titansäure oder Arsensäure vorhanden ist, ungenaue Resultate erhalten werden. Es

kann in diesem Falle das Eisen nach B. (siehe dieses Capitel) bestimmt werden.

Beinahe in jedem Eisenerze kommen neben dem Eisen noch andere Stoffe vor, deren Quantitätsbestimmung in praktischer Hinsicht von Wichtigkeit ist, und diese wichtigsten Bestandtheile eines Erzes ausser Eisen sind:

Wasser, Kohlensäure, organische Substanzen, Mangan, Zink, Kupfer, Blei, Kieselsäure, Thonerde. Kalk, Magnesia, Phosphor, Schwefel, Arsen.

Die Bestimmung dieser Bestandtheile geschieht nach folgenden Verfahren.

Hygroskopisches Wasser. Es werden 15 — 100 Grm. des Erzes gröblich gepulvert und in einem Porzellanschälchen oder auf einem Eisen- oder Kupferblech bei 100° C. getrocknet, bis das Gewicht constant bleibt. Der Verlust giebt uns die im Erz enthaltene Menge hygroskopischen Wassers an.

Hydratwasser. Diese Bestimmung ist namentlich bei Brauneisensteinen auszuführen. Man glüht eine abgewogene Menge des Erzes und bestimmt das Wasser aus dem Gewichtsverlust. Bei kohlensäurehaltigen Erzen (z. B. Spatheisenstein) ist auf andere Weise zu verfahren, weil durchs Glühen Kohlensäure ebenfalls ausgetrieben werden kann und diese somit als Wasser in Rechnung gebracht würde. Eine abgewogene Menge des Erzes wird in eine trockne Kugelröhre eingefüllt, welche mit einem gewogenen Chlorcalciumrohre in Verbindung steht. Die Kugelröhre wird allmählich zur Rothgluth erhitzt, das im Erz enthaltene Wasser verdampft und condensirt sich im Chlorcalciumrohre; die Gewichtszunahme giebt die Wassermenge an.

Kohlensäure wird bestimmt nach Cap. VI. S. 143 — 149.

Organische Substanz. Wasser und Kohlensäure wird für sich bestimmt; ein gewogener Theil wird bis zu constantem Gewicht geglüht, der Gewichtsverlust giebt an die organische Substanz, Kohlensäure und Wasser; durch Abzug der beiden letztern vom Gesammtverlust erhält man die Menge von organischer Substanz, welche im Erz enthalten war. Sehr oft wird jedoch die organische Substanz durch das Eisenoxyd zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. In einem solchen Falle benutzt man zur Bestimmung der organischen Substanz den unlöslichen Rückstand, welcher bei der Behandlung des Erzes mit Salzsäure erhalten wird.

Zur Bestimmung von **Mangan, Zink, Kupfer, Blei** vergleiche B. dieses Capitels und B. Capitel XI.

Kieselsäure wird nach Capitel VI, § 32. Seite 149, die **Thonerde** nach Cap. IX, § 50. Seite 244 und 245 bestimmt.

Die Trennung von **Kalk** und **Magnesia** kann nach Capitel VIII. B. § 48. S. 232 ausgeführt werden.

Phosphor. Man bestimmt ihn immer als Phosphorsäure. Das Erz wird in Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt, das Filtrat erhitzt und darin vorhandenes Eisenoxyd durch schwefligsaures Natron reducirt. Man neutralisirt mit kohlensaurem Natron, fügt essigsaures Natron im Ueberschuss hinzu, kocht und giebt zur heissen Lösung tropfenweise Eisenchlorid hinzu, bis der Niederschlag eine entschieden rothe Farbe hat. Die Phosphorsäure findet sich als phosphorsaures Eisenoxyd im Präcipitat. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen und in Salzsäure aufgelöst; man setzt Weinsteinsäure hinzu und schliesslich Ammoniak im Ueberschuss. Zu der klaren Flüssigkeit setzt man nun eine klare Lösung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak, wodurch die Phosphorsäure ausgefällt wird. Nach 24stündigem Stehen sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, löst ihn in Salzsäure, setzt zur Lösung etwas Weinsteinsäure und schlägt abermals durch Ammoniak nieder. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen, geglüht und die pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. 100 Th. pyrophosphorsaure Magnesia enthalten 63,96 Phosphorsäure (Methode von *Fresenius*).

Enthält das Erz Arsen, so muss dasselbe mit Schwefelwasserstoff ausgefällt werden, wenn die Probe genau werden soll. Dasselbe gilt von der Kieselsäure.

Man kann auch den Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd mit kohlensaurem Natron, oder das gepulverte Erz mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure schmelzen und in der filtrirten Lösung der Schmelze die Phosphorsäure bestimmen, wie dieses bei der Thonerde Capitel IX. B. und bei Eisen dieses Capitel angegeben ist.

Sonnenschein giebt eine andere Methode an. Die von Arsen- und Kieselsäure befreite Lösung des Erzes muss concentrirt sein, sie kann freie Salpetersäure enthalten. Man versetzt diese Lösung in einem Becherglase mit molybdänsaurem Ammon, welches mit überschüssiger Salpetersäure vermischt worden ist (ungefähr 40 Theile Molybdänsäurelösung auf 1 Theil Phosphorsäure), rührt mit einem Glasstabe um und lässt 24 Stunden an einem (nicht über 40°) warmen Orte stehen. Ein Theil der klaren, über dem gelben Niederschlage befindlichen Flüssigkeit wird hierauf für sich auf Phosphorsäure geprüft; ist solche nachzuweisen, so muss nochmals Molybdänsäurelösung zugefügt werden.

Der gelbe Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, mit einer Mischung von 1 Th. Molybdänlösung und 1 Th. Wasser ausgewaschen und auf dem Filter in Ammoniak gelöst. Das ammoniakalische Filtrat wird zum Theil mit Salzsäure neutralisirt und die Phosphorsäure wie bei der vorigen Probe als phosphorsaure Ammonmagnesia gefällt, welche durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia verwandelt und gewogen wird.

Der **Schwefel** kann im Erz theils als eine Schwefelsäureverbindung oder Sulfat, theils als Schwefelmetall oder Sulfuret vorkommen, und es

ist oft von Wichtigkeit, den Schwefel in jedem dieser Zustände zu bestimmen.

Die Sulfate sind beinahe alle (selbst Kalk- und Bleisulfate) in kochender Salzsäure löslich. Eine Ausnahme bilden jedoch Baryt- und Strontiansulfat, welche selbst in Königswasser unlöslich sind. Dieselben kommen jedoch nicht sehr häufig in den Eisenerzen vor.

Die meisten Schwefelmetalle, besonders der häufig vorkommende Eisenkies, sind in Salzsäure unlöslich. Eine gewisse Anzahl Sulfurete, wie z. B. Schwefelmangan, Schwefelzink, einfach Schwefeleisen, Schwefelantimon und selbst Schwefelblei werden jedoch von kochender Salzsäure, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, angegriffen und zu Chlorüren aufgelöst.

Trotzdem kann in vielen Fällen auf folgende einfache Art verfahren werden.

Das Erz wird mit kochender Salzsäure behandelt, die Lösung filtrirt, die darin enthaltene Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und der schwefelsaure Baryt geglüht und gewogen. Man erhält so den Schwefel, welcher als Sulfat im Erze zugegen war. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wird vom Filter entfernt, mit Soda und Salpeter gemischt und in einem Platintiegel, dessen Boden mit einer Schicht Soda bedeckt ist, geglüht. Die geschmolzene Masse wird in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen und die erhaltene Lösung filtrirt. Im Filtrat wird die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Man erhält so als Schwefelsäure den Schwefel, welcher als Sulfuret oder Schwefelmetall sich im Erze befand.

Enthält das Eisenerz zugleich Baryt- oder Strontiansulfat und durch Salzsäure unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzbare Schwefelmetalle, so wird auf folgende Art verfahren.

2—5 Grm. fein gepulvertes Erz werden im Porzellan- oder Platintiegel, wie vorhin angegeben, mit dem anderthalbfachen Gewichte kohlensaurem Natron oder einer Mischung von kohlensaurem Natron und Salpeter (2 : 1) eine halbe Stunde heftig geglüht. Die geschmolzene Masse wird ausgelaugt und mit kochendem Wasser complet ausgewaschen.

Die Masse darf nicht in Salzsäure gelöst werden, weil sonst sich wieder unlöslicher schwefelsaurer Baryt zurückbilden würde. Das Filtrat enthält allen Schwefel als schwefelsaures Natron. Es wird mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, wobei sich die Kieselsäure oft mit etwas Thonerde vermischt unlöslich abscheidet. Der Rückstand wird nun mit einigen Tropfen Salzsäure befeuchtet, hierauf mit heissem Wasser ausgezogen, filtrirt und im klaren Filtrat die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Aus dem Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Baryts berechnet man den Gesammtgehalt an Schwefel des Eisenerzes. Für die Beurtheilung eines

Eisenerzes in Betreff seines Schwefelgehaltes genügt die Bestimmung der Gesammtmenge des Schwefels vollständig, umsomehr als die übrigen Bestimmungen keine genauen Resultate geben.

Eine andere Portion Erz wird in der Wärme mit Königswasser oder mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali oder Brom behandelt, wodurch der Schwefel der Schwefelmetalle zu Schwefelsäure oxydirt wird und zugleich die löslichen Sulfate gelöst werden. Nach beendigter Reaction verdünnt man mit kochendem Wasser, filtrirt, wäscht aus und schlägt im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum nieder. Man erhält so allen Schwefel des Erzes, weniger den Schwefel, welcher als Schwefelsäure, mit Baryt oder Strontian verbunden, im Erze sich befand.

Durch Zusammenstellung dieser drei Versuche erhält man alle Data, welche zur Berechnung der im Erz vorkommenden Sulfate und Sulfurete nöthig sind.

Als Controle könnte auch der Schwefelwasserstoff, welcher sich beim Behandeln der Erze mit kochender Chlorwasserstoffsäure entwickelt, auf die beim Eisen (dieses Capitels) angegebene Weise bestimmt werden.

§ 53. Kobaltverbindungen.

Unter den technischen Verwendungen der Kobalterze ist die namhafteste, beinahe die einzige, die zur Blaufarbebereitung.

Es befinden sich im Handel zerpochte, rohe oder geröstete Erze, letztere zuweilen mit Sand vermengt, unter dem Namen Zaffer oder Safflor; dann die Smalte, ein mit Kobaltoxydul gefärbtes, zu Pulver zerpochtes Kaliglas.

In den ungerösteten Erzen sind Schwefel und ausserdem, wie in den gerösteten, Arsen, Eisen, Kupfer, Blei, Nickel, Wismuth die gewöhnlichen Begleiter des Kobalt. Gilt es in einer dieser Verbindungen, diese Körper nachzuweisen und den Kobaltgehalt zu bestimmen, so lässt sich folgendes Verfahren anwenden.

Eine abgewogene Menge zum zartesten Pulver zerriebenen Erzes wird mit ihrem doppelten Gewicht Salpeter und ebensoviel wasserfreiem kohlensaurem Natron zusammengerieben und in einem Porzellantiegel längere Zeit geschmolzen. Die Masse wird mit warmem Wasser ausgelaugt, worin sich arsensaures und schwefelsaures Kali (zum Theil auch Kieselsäure) lösen. Man kann, um die Scheidung dieser Körper vorzunehmen, das Filtrat mit Salzsäure ansäuern, auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale zur Trockne verdampfen, mit Wasser und wenig Salzsäure übergiessen und von der jetzt ungelösten Kieselsäure abfiltriren. Das Filtrat wird in zwei gleiche Theile getheilt, und in dem einen Theile mittelst Chlorbaryum die Schwefelsäure bestimmt. Die zweite Hälfte des Filtrats wird mit schwefliger Säure versetzt, um die Arsensäure in arsenige Säure überzuführen, dann Schwefelwasserstoffgas unter Erwärmen eingeleitet, einige Zeit stehen gelassen und hierauf das Schwefelarsen abfiltrirt.

Aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts wird der Schwefel, aus dem des Schwefelarsens (siehe Cap. VI, S. 137 und 138) das Arsen durch Rechnung gefunden. Das in Wasser Ungelöste wird mit Salzsäure in einer Schale übergossen, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wieder in Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure aufgenommen und vom Ungelöstgebliebenen abfiltrirt. (Das Ungelöste ist Kieselsäure oder Sand und kann auf dem Filter ausgewaschen, geglüht und sein Gewicht zu dem der oben ausgeschiedenen Kieselsäure addirt werden.)

Im Filtrat sind nun enthalten mehrere Metalloxyde in salzsaurer Lösung. Wird Schwefelwasserstoffgas in die Lösung geleitet und filtrirt, so werden Kupfer, Blei und Wismuth abgeschieden. Man kann diesen Schwefelmetall-Niederschlag in Salpetersäure lösen und die einzelnen Metalle darin nachweisen, wie in Capitel III. angegeben. Man trennt nun das Eisen von dem Kobalt und Nickel dadurch, dass man die Lösung sehr vorsichtig mit kohlensaurem Natron neutralisirt, essigsaures Natron zusetzt und kocht, wodurch das Eisen als Oxydhydrat gefällt wird, und gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen werden kann. Man kann auch mit Ammoniak neutralisiren, wenig kohlensaures Ammonium zusetzen und kochen bis zum Verschwinden der Kohlensäure und das Eisenoxyd abfiltriren. Immer jedoch enthält der Niederschlag noch Kobalt resp. Nickel und kann nur durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen davon befreit werden. *Wöhler* löst das Kobalterz in Königswasser, dampft ab und fällt die kochende Lösung mit kohlensaurem Natron. Der ausgewaschene Niederschlag wird noch nass mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure übergossen, wodurch Kobalt und Nickel in Oxalate verwandelt werden, während Arsensäure und Eisenoxyd vollständig in Lösung gehen. Die ersteren werden ausgewaschen und durch Glühen in Oxyde übergeführt. Ein etwaiger Kupfergehalt des Erzes wird vor dem Fällen mit kohlensaurem Natron durch metallisches Eisen entfernt.

Um noch das Kobalt und Nickel zu trennen, vergleiche man die Scheidungs- und Bestimmungsmethoden, die sub B. unten in diesem Capitel angegeben sind. Für Smalte ist der Gang der Analyse ganz ähnlich.

Erkennungsmittel des Kobalt. Die Kobaltverbindungen ertheilen der Boraxprobe vor dem Löthrohr eine schöne blaue Farbe.

Die Bestimmung und Trennung des Kobalt von andern Metallen siehe am Schlusse dieses Capitels sub B.

§ 54. Nickel und seine Verbindungen.

Das metallische Nickel enthält zuweilen Blei, Kupfer, Arsen, Mangan, Kobalt und Eisen. Die Nachweisung und Bestimmung

des Arsen ist bei weitem am wichtigsten. Ueber erstere siehe Capitel III., über letztere Capitel VI.: Arsensäure und arsenige Säure.

Die Untersuchung der Nickelerze auf ihren Gehalt an Metall kann auf dieselbe Weise vorgenommen werden, wie im vorhergehenden § für die Kobalterze angegeben ist; man vergleiche unten B.

Die Nickelsalze werden mit Soda gemengt, auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, leicht reducirt und bilden ein graues magnetisches Metallkorn. Mit Borax in der äussern Flamme liefern sie ein dunkelweingelbes, in der Kälte blassgelb werdendes Glas.

Die Bestimmung des Nickel und dessen Trennung von andern Metallen siehe am Schlusse dieses Capitels sub B.

§ 55. Uranverbindungen.

Von denselben haben einige nur Anwendung zu Schmelzfarben, so das künstliche Uranoxyduloxyd und das natürliche, die Pechblende, oder Uranpecherz. Essigsaures Uranoxyd findet ausgedehnte Anwendung zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure. Zur Aufbereitung der werthvollen Uranrückstände, die sich bei der Analyse ergeben, werden dieselben im getrockneten und gepulverten Zustande mit dem vierfachen Gewichte kohlensaurem Kali-Natron und etwas Holzkohlenpulver in einem eisernen Tiegel geschmolzen und wenigstens $^1/_2$ Stunde lang in Fluss erhalten. Die erhaltene braune Schmelze wird mit heissem Wasser ausgelaugt und filtrirt und der Rückstand mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction auf Natron mehr zeigt. Derselbe wird dann auf dem Filter mit salpetersäurehaltiger Salzsäure gelöst und das klare Filtrat mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, wodurch alles Uran als Uranoxyd-Ammoniak und das Eisen als Oxydhydrat gefällt wird. Der Niederschlag wird durch Decantiren gewaschen, dann filtrirt und in einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak gelöst, was sehr schnell und gut von Statten geht. Die Lösung wird filtrirt, das Filtrat eingeengt und durch Zusatz von Salzsäure und Erwärmen sämmtliche Kohlensäure verjagt. Aus der klaren sauren Lösung wird durch Ammoniak das Uran wiederum als Uranoxyd-Ammoniak gefällt, welches abfiltrirt, gut ausgewaschen und dann in Essigsäure gelöst wird. Die Lösung kann dann unmittelbar zur Titrestellung benutzt werden.

Man kann auch die Lösung des Urans in kohlensaurem Ammoniak eindampfen und glühen und das grüne Uranoxyduloxyd nach vorherigem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure in Salz- und Salpetersäure lösen und aus dieser Lösung wie vorhin das Uran mit Ammoniak fällen.

Man erkennt das Uran vor dem Löthrohr, indem seine Oxyde mit Phosphorsalz sowohl in der äussern, als innern Flamme grüne, und mit Borax in der äussern Flamme gelbe, in der

innern **grüne** Gläser liefern. (Kupferoxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd, obschon diese sich mit Borax in der äussern Löthrohrflamme anders verhalten, könnten den Ungeübten täuschen, man vergleiche aber die Mittel zu ihrer Erkennung an den betreffenden Orten.) Bestimmung des Urans siehe B. dieses Capitels.

§ 56. Chromverbindungen.

I. **Chromoxyd**, Borsäure und Wasser enthaltend, Chromgrün Guignet's Grün, Vert de Guignet (nicht zu verwechseln mit dem sogenannten grünen Zinnober, einem Gemisch aus Chromgelb und Berlinerblau), eine Malerfarbe, besonders Schmelzfarbe, aber auch in neuerer Zeit im Zeugdruck gebraucht.

Dasselbe ist in allen Säuren nur wenig löslich; nur bei lange dauernder Digestion mit Schwefelsäure löst es sich in dieser. Etwaige Beimengungen, von der Darstellung herkommend oder in betrügerischer Absicht zugesetzt, lassen sich erkennen, da sich die meisten in Wasser (wie Chlorkalium, Schwefelkalium, schwefelsaures Kali, die durch unvollkommenes Auswaschen bei der Darstellung an demselben haften können), oder in Salzsäure (wie absichtlich zugesetztes Chromgelb, Berggrün, Kreide etc.) lösen lassen. Diese Farbe ist ein nicht unbedeutender Handelsartikel, gebräuchliche Verfälschungen derselben sind nicht bekannt. Mit Salpeter zusammengerieben und geschmolzen muss das Chromoxyd, wenn nicht zu wenig Salpeter genommen worden, eine **gelbe, in Wasser vollkommen lösliche Masse liefern.**

Chromoxyd, frisch gefällt, setzt sich mit Kalihypermanganat sehr leicht in Kalibichromat und Mangansuperoxyd um. Mit wenig Natronhydrat oder kohlensaurem Natron und Bromwasser versetzt und erwärmt, entsteht ebenfalls sehr leicht Chromsäure.

II. **Chromchlorid**, in jüngerer Zeit als pfirsichblüthrothe Malerfarbe empfohlen, ist in Wasser, und zwar heissem, durch längere Digestion etwas löslich, soll, mit Salpeter zusammengerieben und erhitzt, sich ebenso wie das Chromoxyd verhalten. Für sich an der Luft erhitzt wird es grün, indem es sich in Chromoxyd verwandelt.

III. **Schwefelsaures Chromoxyd.** Die Lösung dieses, gleichzeitig aber schwefelsaures Kali haltenden Salzes ist als grüne Tinte und als Zusatz zu grünen Firnissen empfohlen. Durch Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Aetzammoniak schlägt sich eine graulichgrüne Masse daraus nieder und die darüber stehende Flüssigkeit ist farblos. (Grüne Tinte aus Kupfersalzen — Grünspahn etc. — würde hierbei eine blaue Lösung geben.)

IV. **Einfach und doppelt chromsaures Kali.** Das erstere Salz bildet gelbe, das zweite rothe Krystalle; beide Salze sind in Wasser vollkommen löslich. Von Verunreinigungen, die im ersten Salze sich häufiger treffen, als im letztern, sind zu nennen:

1) Schwefelsaures Kali. Durch Lösen des Salzes, Ansäuren mit Salpetersäure und Zusatz von Chlorbaryum nachzuweisen, da dies einen weissen Niederschlag erzeugt. In einer abgewogenen Menge des Salzes kann durch das nämliche Verfahren, Sammeln, Auswaschen, Trocknen und Abwägen des sehwefelsauren Baryts die Menge des schwefelsauren Kalis bestimmt werden. (Je 116,5 Gewichtstheile des Barytsalzes entsprechen 87,2 Gewichtstheilen schwefelsauren Kalis.)

Da jedoch der chromsaure Baryt in Wasser unlöslich und in verdünnter Salpetersäure ziemlich schwer löslich ist, so ist es viel sicherer, auf folgende Art zu verfahren:

Das chromsaure Kali wird mit Salzsäure in Ueberschuss versetzt und die Mischung gekocht. Es entwickelt sich Chlor und es entstehen Chromchlorid ($Cr_2 Cl_6$) und Chlorkalium. Durch Zusatz von Alkohol wird die Reduction der Chromsäure ausserordentlich befördert. Hierbei verwandelt sich die organgegelbe Farbe der Lösung in reines Grün.

In der grünen Flüssigkeit wird nun die Gegenwart von Schwefelsäure ohne Schwierigkeit durch Chlorbaryum nachgewiesen.

2) Chlorkalium wird erkannt durch Versetzen der Lösung mit reiner Salpetersäure und Zusatz von salpetersaurer Silberlösung, wodurch ein weisser Niederschlag entsteht, wenn Chlorkalium zugegen ist.

3) Salpetersaures Kali. Man zerreibt etwa ein Loth des Salzes, bringt es in eine Retorte mit gleichviel englischer Schwefelsäure und destillirtem Wasser zusammen, und erwärmt. Eine mit der Retorte verbundene Vorlage wird kühl erhalten, die darin gesammelte Flüssigkeit giebt sich als Salpetersäure zu erkennen, wenn salpetersaures Kali dem Salze beigemengt war. Die übergegangene Flüssigkeit entfärbt in diesem Falle einen Tropfen Indigolösung, wenn sie damit erwärmt wird; ein Kupferspähnchen darin erwärmt liefert rothe Dämpfe.

Entwickelt sich bei der Destillation des chromsauren Kalis mit Schwefelsäure ein gelbrother Dampf, welcher sich zu einer orangegelben Flüssigkeit in der Vorlage condensirt, so kann man beinahe mit Sicherheit auf die Gegenwart von Chloralkalien (Kochsalz, Chlorkalium u. s. w.) schliessen. Es bildet sich nämlich unter diesen Umständen flüchtiges Chromoxychlorid, $Cr O_2 Cl_2$, welches mit den Wasserdämpfen der Vorlage sich in lösliche gelbe Chromsäure und in Salzsäure umwandelt:



$$Cr O_2 Cl_2 + H_2 O = Cr O_3 + H_2 Cl_2.$$

Zum Ueberfluss kann in der gelben Flüssigkeit der Vorlage die Salzsäure durch salpetersaures Silber nachgewiesen werden.

Diese Reaction ist sehr emfindlich und durch dieselbe sind Spuren von Chlorverbindungen erkennbar.

4) Schwefelsaure Thonerde. Man löst etwa ein Loth des Salzes in destillirtem Wasser, setzt etwas Salzsäure und Weingeist zu, und kocht die Mischung, bis sie ganz grün geworden. Nun wird sie mit Aetznatronlösung übersättigt, gekocht und filtrirt. Das Filtrat wird bis

zur Sättigung mit Salzsäure versetzt und nun Aetzammoniak zugegeben, wodurch bei einem Thonerdegehalt des chromsauren Kalis diese in weisslichen Flocken niederfällt.

V. **Neutrales und basisches chromsaures Bleioxyd.** (Chromgelb und Chromorange, oder Chromroth.)

Dieselben sind gewöhnlich und zwar oft in sehr namhafter Menge versetzt mit Schwerspath, Kreide, Gyps, schwefelsaurem Bleioxyd.

Reines Chromgelb und Chromroth sollen in Salpetersäure beim Erwärmen vollkommen löslich sein. Schwerspath bleibt bei dieser Behandlung ganz ungelöst. Zum Theil ungelöst bleiben Gyps und schwefelsaures Bleioxyd, wenn sie in irgend namhafter Menge zugesetzt sind. Der weisse, ungelöst gebliebene Theil wird gesammelt, getrocknet und in einer Schale an der Luft erhitzt: schwefligsaure Dämpfe deuten auf schwefelsaures Bleioxyd, das durch Erhitzen einer kleinen Probe auf Kohle mit Soda vor dem Löthrohr sich vollends durch metallische weiche Kügelchen zu erkennen giebt. Daneben kann aber Barytspath oder Gyps der Chromfarbe beigemengt sein. Man kocht einen Theil des Ungelösten mit Salzsäure und Wasser, und filtrirt. Setzt man einen Theile des Filtrats Schwefelwasserstoff zu, ohne dass es dadurch gebräunt wird, so ist es bleifrei, und bringt ein Tropfen Chlorbaryumlösung eine weisse Fällung darin hervor, so hält es Gyps. Geschieht dies nicht, so ist der in Salpetersäure ungelöste Theil der Farbe nur Schwerspath. Kreidezusatz giebt sich vorläufig schon durch Aufbrausen beim Uebergiessen mit verdünnter Salpetersäure zu erkennen und ist genauer nachzuweisen in der Lösung. Dies geschieht durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist und Erwärmen (wodurch die gelbe Lösung grünlich wird), Beimischen von etwas kleesaurem Ammoniak, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, Ansäuern mit etwas Essigsäure und Kochen. Bleibt der mit Kleesäure erfolgte Niederschlag ungelöst, so ist Kalkerde, von Kreide oder Gyps herrührend, vorhanden.

VI. **Chromsaures Zinkoxyd,** seit jüngerer Zeit ziemlich viel im Handel, kann dieselben Beimengungen enthalten wie das chromsaure Bleioxyd: sie werden auf ähnliche Weise darin nachzuweisen sein.

Das Chromoxyd und seine Salze geben mit Borax und Phosphorsalz in der innern und äussern Löthrohrflamme grüne Gläser. Die chromsauren Salze, an ihrer gelben oder rothen Farbe kenntlich, geben, wenn sie löslich sind (die unlöslichen werden durch Schmelzen mit Salpeter in lösliche verwandelt), gelbe Fällungen mit neutralen Lösungen von Bleisalzen, Zinksalzen, Barytsalzen, ziegelrothe mit Quecksilberoxydulsalzen.

Die Bestimmung und Trennung des Chroms von andern Körpern siehe am Schlusse des Capitels sub B.

§ 57. Das Zink und seine Verbindungen.

I. **Das metallische Zink** enthält zuweilen Eisen, Kupfer, Arsen, Antimon, Cadmium, Zinn, Blei, Kobalt, Nickel, Mangan, Schwefel und manchmal auch eine kohlenartige Substanz. Die Auffindung dieser Metalle wird nach der in Capitel III. gegebenen Anleitung in dem in Salzsäure aufgelösten Zink bewerkstelligt.

Schwefel wird nachgewiesen durch Lösen des Metalles in Salpetersäure und Zusetzen einiger Tropfen salpetersaurer Barytlösung, wodurch bei Schwefelgehalt ein weisser, in Säuren unlöslicher Niederschlag erfolgt.

II. **Das Zinkoxyd**;

III. **das kohlensaure Zinkoxyd** — Zinkweiss, eine in neuerer Zeit statt des Bleiweisses vielfach empfohlene Anstrichfarbe;

IV. **das schwefelsaure Zinkoxyd**, Zinkvitriol, weisser Vitriol;

V. **das Chlorzink-Chlorammonium** — Ammoniumzinkchlorid — sind die künstlich bereiteten, in den verschiedenen Zweigen der Technik gebrauchten Verbindungen des Zinks. Ausserdem wird gemahlene Zinkblende als graubraune Anstrichfarbe für gekalkte Wände empfohlen;

VI. **das Chlorzink** — Zinkchlorür, Cl_2Zn, welches in neuerer Zeit öfters zur Imprägnation von Eisenbahnschwellen aus weichen Holzarten verwendet wird.

Die Verunreinigungen, welche diesen Producten gewöhnlich anhängen, sind meist dieselben, die das metallische Zink begleiten. Die häufigste und zu mehreren technischen Verwendungen schädlichste Beimengung ist Eisen, das am einfachsten durch Lösen der Zinkverbindungen (I bis III in verdünnter reiner Salzsäure, IV bis VI in Wasser) und Zusatz von überschüssigem Aetzammoniak, wodurch bei Gegenwart von Eisen braune Flocken entstehen, angezeigt wird. Die Gegenwart von Eisen kann auch leicht durch Zusatz von Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) erkannt werden, indem dadurch ein blauer Niederschlag erzeugt wird. Ein reines Zinksalz giebt mit Ferrocyankalium einen weissen Niederschlag. Andere das Zink begleitende Metalle möchten der Regel nach für die technische Verwendung seiner Oxyde und Salze nicht sehr erheblich sein, und absichtliche Verfälschungen der genannten Präparate werden selten vorkommen. Sollte dem Zinkweiss, welches dazu bestimmt ist, das Bleiweiss zu ersetzen, auch wie letzterem Barytspathpulver beigemengt vorkommen, so zeigt sich dies durch Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure, ebenso Gyps oder Thon. Kreide wird sich unter Aufbrausen lösen, ist aber zu erkennen durch den Niederschlag, welchen die Lösung mit Kleesäure und Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt hervorbringt.

Das in der Technik gebrauchte Chlorzink soll concentrirt (was durch das Aräometer zu erkennen ist) und säurefrei sein. Zur Nachweisung

von freier Salzsäure ist das Fuchsinpapier zu gebrauchen. (Siehe Cap. II. Seite 46.)

Eine Verfälschung des flüssigen concentrirten Chlorzinks mit Chlorcalcium wird einfach dadurch erkannt, dass man mit Wasser verdünnt und Schwefelsäure zusetzt. Bei Gegenwart von nicht allzugeringen Quantitäten von Chlorcalcium entsteht nach kurzer Zeit ein krystallinischer, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag von Gyps.

Erkennungsmittel: Die Zinkverbindungen vor dem Löthrohr erhitzt, dann mit etwas salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und wieder erhitzt, nehmen grüne Farbe an. Die mit überschüssiger Salzsäure versetzten Lösungen der Salze werden durch Schwefelwasserstoff nicht, aber durch Schwefelammonium weisslich gefällt.

Die Bestimmung und Trennung des Zinks von andern Körpern siehe sub B.

B. Bestimmung und Trennung der Oxyde der Eisengruppe von einander und von andern Basen.

§ 58. Die zu der Eisengruppe gezählten Metalloxyde werden sämmtlich aus sauren (chlorwasserstoff- oder schwefelsauren) Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, während die Oxyde der nachfolgenden zwei Gruppen dadurch als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden. Durch dieses Mittel können alle Metalle der folgenden Gruppen von denen der Eisengruppe geschieden werden, die hierbei zu beachtenden Vorsichtsmaassregeln sind in Capitel XI. und XII. nachzusehen.

Sind in der der Untersuchung unterstellten Substanz Metalle der nachfolgenden Gruppen enthalten gewesen und auf dem angedeuteten Wege abgeschieden worden, so enthält die Flüssigkeit die Metalloxyde der Eisengruppe und die Alkalien, alkalische Erden und Thonerde, wenn diese zugegen waren. Oder es sind keine aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Oxyde vorhanden gewesen und nur Alkalien, alkalische Erden und Thonerde von den Oxyden der Eisengruppe zu scheiden. Es wird im erstern Falle das Filtrat von dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag, im zweiten die Lösung der Basen zuerst mit Ammoniak (das kein kohlensaures enthält), bis zur völligen Neutralisation, oder, wenn die Lösung nicht sauer war, mit etwas Salmiaklösung und dann mit völlig gesättigter und nicht stark gelber Schwefelammoniumlösung, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, und ohne allzugrossen Ueberschuss des Fällungsmittels hinzuzufügen, versetzt. Man sammelt auf einem befeuchteten Filter den Niederschlag und wäscht mit Wasser, dem etwas Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff zugesetzt worden. Man erhält auf diese Weise im Niederschlag die Oxyde der Eisengruppe und

die Thonerde, sei es als Schwefelmetalle, sei es als Oxyde. Der Niederschlag kann aber auch unter Umständen, die im Capitel VIII. B. angegeben sind, alkalische Erden enthalten; es ist dort nachzusehen, wie dies vermieden werden kann.

Die Trennung der Oxyde der Eisengruppe von der Thonerde erfolgt wie in Capitel IX. B. angegeben wurde. Ist aber Chromoxyd durch die vorangegangene qualitative Analyse in der fraglichen Substanz nachgewiesen und mit in den durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlag eingegangen, so ist nöthig, dass dieses zuerst abgeschieden werde.

Das von *Chancel* angegebene Verfahren kann auch ganz gut dienen, um in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung das Eisen von der Thonerde quantitativ scharf zu trennen. Es beruht darauf, dass, während unterschwefligsaures Natron in der Kochhitze die Thonerde vollständig ausfällt, Eisen dabei in Lösung bleibt.

Die Flüssigkeit genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt, wird mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt, so dass die Lösung in 50 C.C. nicht mehr als 1 Decigrm. beider Oxyde enthält. Zu dieser kalten Flüssigkeit setzt man unterschwefligsaures Natron, wartet ab, bis sie vollkommen farblos geworden ist und erhitzt zum Kochen, bis keine schweflige Säure mehr entweicht. Die Trennung ist eine vollständige zu nennen, alle Thonerde mit dem frei gewordenen Schwefel ist niedergeschlagen; sie wird auf einem Filtrum gesammelt, gewaschen, getrocknet und geglüht. Zur concentrirten, filtrirten, eisenhaltigen Flüssigkeit setzt man Salzsäure, bringt zum Kochen, setzt nach und nach ein wenig Kaliumchlorat zu, filtrirt, um den suspendirten Schwefel zu entfernen und schlägt das Eisen mit Ammoniak nieder.

Die Trennung gelingt auch, indem man die salzsaure Lösung derselben in eine kochende nicht zu verdünnte Kalilauge einfliessen lässt, wobei die Thonerde in Lösung bleibt, das Eisen aber vollständig gefällt wird. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und die Thonerde durch Ammoniak gefällt. Auch durch Schmelzen des Gemenges beider Oxyde mit Aetzkali oder Natron in einem Silbertiegel und Auslaugen der Schmelze geht die Thonerde vollständig in Lösung und Eisenoxyd bleibt zurück. Letzteres enthält kleine Mengen von Alkali und wird zur Beseitigung desselben in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt.

Man kann auch die Lösung beider Oxyde mit Weinsäure versetzen und Ammoniak zufügen, wobei kein Niederschlag entstehen darf. Aus der klaren Lösung wird dann durch Schwefelammonium das Eisen als Schwefeleisen gefällt.

Am genauesten werden beide Oxyde bestimmt durch Titrirung des Eisenoxyds, siehe Capitel IX. B., indem die Thonerde aus der Differenz ermittelt wird.

Die Trennung des Chroms von den übrigen Oxyden erfolgt durch Umwandeln desselben in Chromsäure. Der getrocknete Niederschlag wird

mit 2 Theilen reinem wasserfreiem kohlensaurem Natron und mit $2^1/_2$ Theilen Salpeter gemengt und in einem Porzellantiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit sammt dem Tiegel in eine Schale mit Wasser gebracht, dem etwas Weingeist zugesetzt worden, und unter Kochen und Ersetzen des Weingeistes und Wassers aufgelöst und filtrirt. Das Chrom ist als chromsaures Kali in der Lösung. Man kann auch den Niederschlag durch Versetzen mit wenig Natronlauge oder kohlensaurem Natron und Bromwasser erhitzen und dadurch das Chromoxyd vollständig in Chromsäure überführen.

Die Bestimmung des Chroms in Verbindungen, die schwer zersetzbar sind, und die Untersuchung derselben (Chromeisenstein) geschieht auf folgende Weise. Der Chromeisenstein wird zerkleinert, scharf geglüht und dann sehr fein gepulvert. 0,3 — 0,5 Grm. des Pulvers werden mit 3 — 3,5 Grm. kohlensaurem Natron in einem Platintiegel zwei Stunden lang bei aufgelegtem Deckel geschmolzen und die noch warme Schmelze in 300 — 400 C.C. kochendem Wasser gelöst und filtrirt. Das gelbe Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert, die gelöste Thonerde mit Ammoniak gefällt, abfiltrirt und bestimmt. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt, Alkohol zugefügt und durch Kochen die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt, welches dann durch Ammoniak gefällt wird. Dasselbe wird abfiltrirt, getrocknet und geglüht und enthält so 68,65 Proc. Chrom. Soll die Chromsäure als solche bestimmt werden, so wird das gelbe Filtrat mit Essigsäure angesäuert und durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Der gefällte Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd wird ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Er enthält 31,06 Proc. Chromsäure. Die mit Essigsäure versetzte Lösung kann auch unter Kochen mit essigsaurer Barytlösung versetzt werden, wodurch unlöslicher chromsaurer Baryt gefällt wird, der mit Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt, ausgewaschen, darauf getrocknet und geglüht wird. Derselbe entspricht 30,17 Proc. Chromoxyd oder 39,63 Proc. Chromsäure.

Der bei dem Auslaugen der Schmelze bleibende Rückstand wird in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Salzsäure befeuchtet und in Wasser gelöst. Abfiltrirt bleibt die Kieselsäure zurück. In dem Filtrat wird das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt und der Kalk und die Magnesia nach Capitel VIII. B. getrennt.

Gibbs schmilzt den Chromeisenstein mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium eine halbe Stunde lang bei Rothgluth und zersetzt die Schmelze mit Chlorwasserstoffsäure unter Erwärmen, bis alle Fluorwasserstoffsäure verjagt ist. Die Lösung wird mit Soda eben übersättigt und nun mit hinreichend Bromwasser versetzt, wodurch sämmtliches Chromoxyd in chromsaures Natron übergeführt wird. Man filtrirt und bestimmt wie vorhin im Filtrat das Chrom und im Rückstand, der hierbei alle Thonerde enthält, die übrigen Basen.

Handelt es sich bei dem Chromeisenstein nur um die Bestimmung des Chromgehaltes und will man die *Gibbs*'sche Methode nicht anwenden, so kann man nach *Cristomanos* 0,3 bis 0,5 Grm. des Pulvers mit dem dritten Theile eines Gemenges von 6—10 Grm. scharf getrocknetem Aetznatron und 10—15 Grm. Magnesia in einem Platintiegel innig mischen, den Rest der Mischung zufügen und das Ganze unter öfterem Umrühren eine Stunde lang glühen. Im Anfange schäumt die Masse, sintert aber dann zusammen. Nach beendigter Operation wird dieselbe mit heissem Wasser ausgelaugt und filtrirt. Das Filtrat enthält Chromsäure, Thonerde, wenig Kalk und Magnesia; man verfährt mit demselben wie vorhin angegeben. Soll die Chromsäure in demselben durch Titriren bestimmt werden (siehe unten), so wird vorher mit Schwefelsäure angesäuert und die Titrirflüssigkeit direct zugesetzt.

Nach *Kaiser* kann der Chromeisenstein auch durch Glühen mit 2 Theilen Soda und 3 Theilen Kalkhydrat in einem offenen Tiegel in etwa einer Stunde vollständig aufgeschlossen werden. Auch durch Schmelzen desselben mit dem 10- bis 12fachen Gewichte saurem schwefelsaurem Kali oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 1,34 spec. Gew. im zugeschmolzenen Glasrohr bei 270^0 wird der Chromeisenstein zerlegt.

Soll die Chromsäure volumetrisch bestimmt werden, so bedient man sich dazu eines Eisenoxydulsalzes. Das chromsaure Kali oder die Chromsäure ist nemlich ein kräftiges Oxydationsmittel für Eisenoxydulsalze, wenn sie sich in saurer Lösung befinden. 2 Aeq. Chromsäure geben dabei 3 Aeq. Sauerstoff ab und werden zu 1 Aeq. Chromoxyd reducirt: $2\,CrO_3 = Cr_2O_3 + 3\,O$. Diese 3 Aeq. Sauerstoff können 6 Aeq. Eisenoxydul in 3 Aeq. Eisenoxyd umwandeln: $6\,FeO + 3O = 3\,Fe_2O_3$. Es folgt hieraus, dass je $^2/_3$ Aeq. Chromsäure 1 Aeq. Sauerstoff abgeben und 2 Aeq. Eisenoxydul in 1 Aeq. Oxyd umwandeln können, und dass zur Oxydation von 3 Aeq. Eisenoxydul 1 Aeq. Chromsäure erfordert wird. Das Aeq. des schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks, eines weniger leicht oxydablen, also besser aufzubewahrenden Oxydulsalzes als der Eisenvitriol, ist (NH_4O, $SO_3 + FeO$, $SO_3 + 6\,aq$) = 196), n. F.: $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6\,aq$. Es werden also 3 Aeq. = 588 Theile dieses Salzes 1 Aeq. Chromsäure = 50,7 entsprechen, diese aber entsprechen 38,7 Theilen Chromoxyd $\frac{Cr_2O_3}{2}$ und 26,7 metallischem Chrom.

Es habe im Vorversuch für Titrestellung des Chamäleons eine Lösung von 5,88 Gramm des Eisendoppelsalzes 11 C.C. Chamäleon bedurft, um die rothe Farbe des letztern nach der Mischung nicht mehr zum Verschwinden zu bringen. Eine Lösung von chromsaurem Kali, mit etwas Schwefelsäure und einer Lösung von ebenfalls 5,88 Gramm des Eisendoppelsalzes versetzt, bedurfte aber nur 3 C.C. Chamäleon, bis dessen Farbe nicht mehr verschwand. Es sind also $^8/_{11} \times 0,507 = 0,369$ Grm. Chromsäure in der Lösung enthalten, was 0,281 Grm. Chromoxyd (0,507:

0,387 = 0,369 : 0,281) und 0,194 Grm. Chrom (0,507 : 0,267 = 0,369 : 0,194) entspricht.

§ 59. **Die Trennung des Zinks** von den übrigen durch Schwefelammonium gefällten Metalloxyden. Bei Gegenwart von Eisenoxyd oder Eisenoxyd in Thonerde werden diese beiden durch kohlensaures Natron und essigsaures Natron oder durch Ammoniak und essigsaures oder kohlensaures Ammoniak abgeschieden (siehe Capitel IX: B.). In dem Filtrate wird das Zink durch kohlensaures Natron als kohlensaures Zinkoxyd oder durch Schwefelammonium als Schwefelzink gefällt. Sind jedoch ausser dem Zinkoxyd noch andere durch Schwefelammonium fällbare Metalloxyde vorhanden, so wird das Filtrat von Thonerde und Eisenoxyd mit Essigsäure versetzt und das Zink durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink gefällt. Handelt es sich nur um die Bestimmung des Zinks, so wird die Thonerde und eisenoxydhaltende Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt, essigsaures Natron und Essigsäure zugefügt und nun das Zink durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink niedergeschlagen.

Sehr genau kann das Zink vom Eisen und der Thonerde nach der Methode von *Classen* getrennt werden, durch Fällen als oxalsaures Zinkoxyd, indem man ganz so verfährt, wie in Cap. X. bei Trennung des Mangans vom Eisen und bei der Bestimmung des Mangans im Roheisen angegeben ist.

Bei der Bestimmung des Zinks in Zinkerzen (Galmei, Blende) kann man folgendermassen verfahren. Das Erz wird in Salpetersäure gelöst, abgedampft und nach dem Verdünnen mit Wasser die Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Der Schwefelwasserstoffniederschlag wird abfiltrirt und nach abermaligem Lösen in Salpetersäure wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt. Beide Schwefelwasserstofffiltrate werden bis fast zur Trockne eingedampft und mit einem Ueberschuss von Ammoniak heiss gefällt und filtrirt. Der Niederschlag wird auf dem Filter wieder in Salpetersäure gelöst und abermals mit Ammoniak gefällt und dieses noch ein- oder zweimal wiederholt. Alles Zink ist dann in den ammoniakalischen Filtraten enthalten und kann nach gehörigem Verdünnen mit Wasser und nach Zusatz von Essigsäure durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink gefällt, oder in der alkalischen Lösung direct durch Titriren bestimmt werden.

Sollen kleine Mengen Nickel von Zink getrennt werden, was bei der Analyse des Messings in der Regel vorkommt, so versetzt man nach *Beilstein* die schwefelsaure oder salpetersaure Lösung der beiden Metalle mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und säuert mit Citronensäure an. In die kalte Lösung leitet man Schwefelwasserstoff ein, bis alles Zink gefällt ist und bestimmt letzteres als Schwefelzink. Man soll auf diese Weise bessere Resultate erhalten, als wenn das Zink durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung gefällt wird.

Die Bestimmung des Zinkoxyds *a*) durch Gewichtsanalyse. In der salzsauren Lösung geschieht diese am einfachsten durch Fällen der in einem Kochkolben befindlichen Flüssigkeit mit tropfenweise hinzugefügter Lösung von kohlensaurem Natron und Kochen während etwa 10 Minuten. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und, nachdem er möglichst vollständig vom Filter entfernt worden, für sich geglüht, das Filter aber auf einem Platindeckel eingeäschert und die Asche zu dem geglühten Niederschlag hinzugefügt und damit abgewogen. Durch die Hitze verliert das kohlensaure Zinkoxyd seine Kohlensäure, der Glührückstand ist Zinkoxyd (80,26 Proc. Zinkgehalt). Hat man das Zink als Schwefelzink gefällt, so wird dasselbe getrocknet und in einem Porzellantiegel (*Rose*'scher Tiegel) mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrom geglüht. Es bleibt dann nach dem Erkalten des Tiegels im Wasserstoffstrom reines Schwefelzink (Zn S[Z S]) mit 66,99 Proc. Zink zurück.

Wenn man eine Lösung des Zinks in einer Mineralsäure oder einer flüchtigen organischen Säure mit Ammoniak übersättigt (man setzt zweckmässig ebenfalls kohlensaures Ammoniak hinzu, um etwa vorhandenen Kalk auszufüllen), bis alles Zink wieder gelöst ist, und dann die filtrirte Lösung mit Salzsäure versetzt, bis Lacmus schwach roth wird, so enthält nach *H. Tanner* die Flüssigkeit ein Doppelsalz von Zink und Ammoniak. Man erwärmt diese Flüssigkeit auf dem Wasserbade, versetzt sie mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron im Ueberschuss und erhitzt beinahe bis zur Siedhitze, bis das anfänglich flockige Präcipitat schwer und krystallinisch geworden ist. Man lässt hierauf langsam erkalten, filtrirt, wäscht und trocknet bei 100° C. 100 Theile des Doppelsalzes von phosphorsaurem Zinkoxydammoniak, dessen Zusammensetzung durch die Formel ZnO, NH_4O, PO_5, oder n. F.: $ZnNH_4PO_4$ ausgedrückt wird, enthalten dann 36,50 % Zink. Dieses Salz ist in wässrigem Ammoniak sehr leicht löslich, wodurch nöthigenfalls die Trennung von Zinkoxyd und Magnesia (dessen correspondirendes Doppelsalz in Ammoniak ganz unlöslich ist) leicht ausgeführt werden kann. Das Doppelsalz von phosphorsaurem Zinkoxydammoniak verwandelt sich beim Glühen in pyrophosphorsaures Zink $2(ZnOPO_5)$, n. F.: $Zn_2P_2O_7$.

b) Die volumetrische Bestimmung des Zinkoxyds lässt sich auf verschiedene Weise bewerkstelligen. Eine hinlänglich genaue und mit einfachen Hülfsmitteln ausführbare Methode ist die folgende. Dieselbe ist vorzüglich anwendbar, wo entweder nur Zink und Zinkverbindungen ohne Beimengung anderer Metalle oder Zinkverbindungen in Frage kommen, worin Metalle vorkommen, deren Oxyde sich in Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniumoxyd nicht lösen.

Nachdem man eine Lösung des Zinkoxyds in Aetzammoniak sich nach einem der oben angegebenen Verfahren dargestellt hat, leitet man in diese Schwefelwasserstoff und fällt das Zink, sammelt den Niederschlag

auf einem Filter, wäscht ihn mit heissem Wasser aus und bringt ihn sammt dem Filter noch feucht in eine Messflasche von etwa 300 C.C. Inhalt. Darüber giesst man eine Lösung von Eisenchlorid, etwas warmes Wasser und Schwefelsäure, verschliesst die Flasche und lässt einige Zeit stehen. Die Lösung muss etwas überschüssiges Eisenchlorid enthalten, ein Tropfen derselben also die Lösung von gelbem Blutlaugensalz blau fällen. Die Flasche wird nun bis an die Marke mit Wasser gefüllt. Der Vorgang in der Flüssigkeit ist der, dass unter Abscheidung von Schwefel dem Eisenchlorid 1 Aeq. Chlor entzogen und Eisenchlorür gebildet wird. Das dem Eisen entzogene Aeq. Chlor tritt an das Zink, Zinkchlorid erzeugend. Um das Eisenoxydulsalz wieder in Oxydsalz zu verwandeln, bedarf es einer gewissen Menge Chamäleonlösung und zwar gerade so viel als nöthig ist, um aus 1 Aeq. Kleesäure 2 Aeq. Kohlensäure zu erzeugen. Man kann also die Chamäleonlösung auf Normalkleesäure titriren und aus ihrem Titre das Zink oder Zinkoxyd in folgender Weise berechnen. Jeder C.C. Normalkleesäure entspricht 1 Proc. Zink oder Zinkoxyd, je nach der Menge der Probe, die man nahm (3,253 Grm. oder 4,053 Grm.); oder allgemein, wenn man nicht so abwog, um direct das Resultat in Proc. zu erfahren: jeder C.C. Normalkleesäure entspricht 0,0325 Grm. Zink oder 0.0405 Grm. Zinkoxyd. Brauchte man nun für je 10 C.C. Normalkleesäure 12 C.C. Chamäleonlösung, in der Zinkanalyse aber 36 C.C. Chamäleon, so ist die Zinkmenge $^{10}/_{12} \times 36 \times 0{,}0325 = 0{,}975$, oder $^{10}/_{12} \times 36 = 30$ Proc., wenn man 3,253 Grm. der Verbindung abgewogen hatte.

Eine von *Renard* vorgeschlagene Methode zur volumetrischen Bestimmung des Zinks beruht darauf, dass auf Zusatz einer Zinklösung zu einer abgemessenen überschüssigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz alles Zink in ammoniakalischem Wasser vollständig unlösliches Zinkeisencyanür ausgefällt wird, und der Ueberschuss des gelben Blutlaugensalzes nachher mit übermangansaurem Kali bestimmt werden kann. Nach *Reindel* muss das Ferrocyanzink nicht als $Zn_4\,C\,Fy$, n. F.: $2(Cy_6\,Fe)Zn_4$, wohl aber als $Zn_3\,K\,C\,Fy$, n. F.: $2(Cy_6\,Fe), K_2\,Zn_3$, betrachtet werden. Bei Berücksichtigung des Umstandes, dass $K_4\,C\,Fy$, n. F.: $2(Cy_6\,Fe\,K_4)$, nur 3 Aequivalente einer Zinkverbindung zersetzt, wird die Methode *Renard's* gute Resultate geben.

Die praktische Ausführung würde man folgendermassen vornehmen.

1—2 Grm. des zu untersuchenden Minerals werden in Königswasser gelöst und die Lösung mit überschüssigem Ammoniak wiederholt gefällt. Zu dem Filtrat fügt man 25 C.C. einer Blutlaugensalzlösung, die 150 Grm. Salz im Liter enthält. Darauf verdünnt man auf 250 C.C., filtrirt 100 C.C. ab, säuert mit reiner Salzsäure stark an und titrirt mit einer Lösung von übermangansaurem Kali von bekanntem Gehalt. Durch Rechnung ergiebt sich dann die Menge des Zinks. Die gewöhnlichen in Zinkmineralien vorkommenden Metalle, wie Eisen, Aluminium, Mangan, Blei,

beeinflussen die Genauigkeit dieser Methode nicht; ungenau werden die Resultate nur, wenn Kupfer vorhanden ist. *Fahlberg* fällt daher die Lösung zuerst mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und oxydirt das Filtrat mit Salpetersäure. Durch wiederholtes Fällen desselben mit Ammoniak wird das Eisen abgeschieden. Das ammoniakalische Filtrat wird mit Salzsäure versetzt und nun mit Ferrocyankalium titrirt. Als Indicator wendet er Uranlösung an, welche sich mit Ferrocyankalium bräunt.

Die am häufigsten angewendete Methode der volumetrischen Zinkbestimmung ist die *Schaffner*'sche, welche darauf beruht, dass Zinkoxyd in ammoniakalischer Lösung durch eine Lösung von Schwefelnatrium als Schwefelzink abgeschieden wird. Bei der Anwendung dieser Methode muss berücksichtigt werden, dass die Verhältnisse, welche bei der Titrestellung der Schwefelnatriumlösung hinsichtlich der Verdünnung und des Zinkoxydgehaltes der Lösung obwalteten, auch bei der Bestimmung eines Erzes möglichst dieselben sein müssen, wenn übereinstimmende Resultate erhalten werden sollen. Der Werth der Schwefelnatriumlösung wird durch reines Zink bestimmt, welches in Salpetersäure gelöst und durch Ammoniakzusatz in alkalische Lösung übergeführt wird. Als Indicator bedient man sich bei dieser Probe in der Praxis frisch gefällten Eisenoxydhydrats, welches in sehr geringer Menge zugesetzt und durch einen Ueberschuss der Schwefelnatriumlösung geschwärzt wird. Auch Bleipapier kann zu diesem Zwecke gebraucht werden.

Ein jetzt vielfach in der Färberei und Druckerei angewendetes Reductionsmittel ist der Zinkstaub, welcher zum grössten Theile aus metallischem Zink und Zinkoxyd besteht. Zur Bestimmung des metallischen Zinks, welches allein nur von Wirksamkeit ist, wird eine bestimmte Menge in einem Kölbchen durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, und das sich entwickelnde Wasserstoffgas im gut getrockneten Zustande nach Art der Elementaranalyse (siehe diese) über glühendes Kupferoxyd geleitet, und das dabei gebildete Wasser in einer Chlorcalcium- oder Natronkalkröhre bestimmt. Aus der erhaltenen Gewichtsmenge Wasser kann der Gehalt an Zink leicht berechnet werden. 1 Gewichtstheil Wasser entsprechen 3,6 Gewichtstheile Zink.

§ 60. **Trennung des Eisens** von den andern Metallen der Eisengruppe. Unter der Voraussetzung, dass der mit Schwefelammonium erzeugte Niederschlag weder Chrom, noch Thonerde, noch Zink, dagegen Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel, oder neben einem der beiden erstern eines der beiden letztern enthält, kann derselbe direct zur Trennung des Eisens (und Mangan) einerseits, von Nickel und Kobalt andererseits benutzt werden.

Ist Chrom oder Zinkoxyd oder Thonerde in dem mit Schwefelammonium erzeugten Niederschlag vorhanden, so werden diese sammt Eisenoxyd nach den in den vorangehenden §§ angegebenen Methoden getrennt. Man hat in diesem Falle die Oxyde der übrigen Metalle ent-

weder als Niederschlag oder in essigsaurer Lösung, im erstern Falle löst man dieselben in Salzsäure. Die Fällung mit Schwefelammonium wird unter den Vorsichtsmassregeln vorgenommen, die oben bei der Beschreibung der Abscheidung der ganzen Gruppe von den Basen anderer Gruppen angegeben sind. Den Niederschlag behandelt man, nachdem er vom durchstochenen Filter herab in ein Becherglas gespült worden, mit stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Diese löst das Mangan mit Leichtigkeit auf, während Nickel und Kobalt, wenn die Säure nicht zu stark war, als Schwefelmetalle ungelöst bleiben.

Die Trennung des Eisens vom Mangan bei Gegenwart von Kobalt und Nickel kann nach Abscheidung der beiden letzteren als Schwefelmetalle auf folgende Weise geschehen. Es ist vor Allem nöthig, dass das Eisen nicht als Oxydul, sondern als Oxyd in der Flüssigkeit sei; zu dem Ende versetzt man die Lösung mit etwas Salzsäure, wenn sie nicht an sich etwa freie Salzsäure enthält, und trägt etwas chlorsaures Kali ein und erwärmt. Ein Tropfen der Lösung darf, mit ein wenig Lösung von rothem Blutlaugensalz zusammengebracht, keine blaue Trübung erzeugen; geschieht dies, so ist noch etwas chlorsaures Kali einzutragen und zu erwärmen, bis alles Oxydul in Oxyd umgewandelt ist.

In diese Lösung trägt man, nachdem sie schwach bis zu etwa 40° C. erwärmt worden, frisch gefällten, noch feuchten, gut ausgewaschenen kohlensauren Baryt, bis ein Ueberschuss davon vorhanden, d. h. also, bis die freie Säure völlig abgestumpft ist und keine Kohlensäureentwicklung mehr erfolgt; es erzeugt sich hierdurch ein brauner Niederschlag, den man nebst dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryt auf ein Filter bringt und kalt auswäscht. Man hat nun das Mangan in der Lösung.

Zu dem Niederschlage bringt man Salzsäure, um ihn zu lösen, den Baryt scheidet man daraus durch verdünnte, etwas überschüssige Schwefelsäure ab und filtrirt von dem schwefelsauren Baryt nach der Vorschrift, die bei Bestimmung der Baryterde Capitel VIII. B. angegeben ist, ab. Man fällt in dem Filtrat oder, wenn es sich nicht um Trennung von Mangan handelt, in jeder Lösung eines Eisenoxydsalzes das Eisen durch Ammoniakzusatz und Kochen der Flüssigkeit. Der braune Niederschlag von Eisenoxydhydrat wird auf ein Filter gebracht, gut ausgewaschen mit heissem Wasser, getrocknet, sorgfältig vom Filter getrennt in einen Platintiegel gebracht, das Filter darauf gelegt und erhitzt. Es wird dies bei zuerst bedecktem Tiegel vorgenommen, bis das Filter verkohlt ist, dann wird der Deckel abgenommen, der Tiegel etwas schräg gestellt, dass die Luft etwas zu der Filterkohle zutreten könne, um sie zu verbrennen. Ist dies vollständig geschehen, so wird der Tiegel unter den Capitel I. angegebenen Vorschriften erkalten gelassen und gewogen. Die geglühte Masse enthält 70 Proc. Eisen.

Zweckmässiger geschieht die Trennung des Eisens vom Mangan auf die bei der Trennung des Zinks vom Eisen und der Thonerde angegebenen

Methoden (dieses Cap. und Cap. IX. B. Trennung der Thonerde vom Zink und Mangan) durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, oder durch kohlensaures und essigsaures Natron, oder schwefelsaures Natron, oder endlich durch oxalsaures Kali und Essigsäure (siehe die Bestimmung des Mangans im Roheisen, § 61 dieses Cap.). Das resultirende basische Eisenoxydsalz wird nach dem Filtriren und Auswaschen in Salzsäure gelöst, und aus der Lösung das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, welches getrocknet, geglüht und gewogen wird. Ist gleichzeitig Thonerde vorhanden, so wird dieselbe nach B. dieses Capitels bestimmt.

Volumetrische Bestimmung des Eisens.

Diese Methode ist die zweckmässigste, weil bestfördernd und sehr genau, um den Gehalt an Eisen in Eisenerzen zu bestimmen. Sie ist es um so mehr, weil ein Mangangehalt der Erze ihrer Genauigkeit gar keinen Eintrag thut, was deshalb von Wichtigkeit ist, weil gerade das Mangan der häufigste Begleiter des Eisens in dessen Erzen ist. Auch alle andern Metalle, die nicht höhere Oxydationsstufen haben, können beigemengt sein, ohne der Probe zu schaden.

Das Eisen ist in chlorwasserstoffsaure oder besser in schwefelsaure Lösung zu bringen.

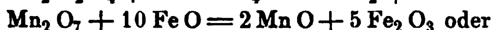
Es kann also die Flüssigkeit, die man bei Trennung des Eisens und Mangans von Kobalt und Nickel erhält (s. oben in diesem § Trennung des Eisens), sehr gut verwendet werden. Eisenerze sind, nachdem Stücke von verschiedenen Erzstufen abgeschlagen und in gröbliches Pulver verwandelt innig gemischt sind, zu möglichst feinem Pulver zu zerreiben. Es wird 1 Gramm davon abgewogen und der Feuchtigkeitsgehalt durch Erwärmen bei etwas über 100° C. bestimmt. Der Verlust giebt den Wassergehalt direct in Procenten. Das Pulver wird sorgfältig in eine Kochflasche geschüttet, Wasser und Salzsäure zugesetzt und erwärmt. Die Kochflasche wird mit einem die Bauchseite nach unten kehrenden Uhrglase bedeckt, damit kein Verlust durch Emporspritzen der Flüssigkeit erfolge. Man setzt das Erwärmen fort, bis entweder eine vollständige Lösung erfolgt ist oder bis das Ungelöste sich als weisse Masse am Boden der Kochflasche liegend darstellt. Diese Flüssigkeit, Eisenchlorür und Eisenchlorid enthaltend, muss vollständig in Chlorür verwandelt werden. Zu diesem Ende giesst man sie in einen in C.C. eingetheilten Glascylinder mit abgeschliffenem Rande, den man mit einem Glas bedecken kann, verdünnt bis zu einem Theilstrich, der etwas mehr als einen Zoll unter dem Rande steht und merkt sich das Maass, das die Flüssigkeit einnimmt. Auf den Boden des Cylinders wirft man sodann einige Stücke eisenfreies amalgamirtes Zink und stellt ein kleines Platinblech dazu, welches das Zink berühren muss, und bedeckt mit der Glasplatte. Die Flüssigkeit zeigt Aufbrausen durch Wasserstoffgasentwicklung, und falls sie bräunlich gefärbt war, geht ihre Farbe in ein ganz blasses Grün über und verschwindet zuletzt ganz. Sollte sie nicht mehr sauer genug sein,

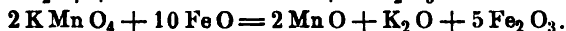
so muss Salzsäure oder besser Schwefelsäure zugesetzt werden. Eine trübe Lösung müsste zu gleicher Zeit filtrirt und das Filtrum mit heissem Wasser völlig ausgewaschen werden. Diese Flüssigkeit dient nun zur Gehaltsbestimmung. Sie wird mit einer titrirten Chamäleonlösung in Eisenchlorid umgewandelt (d. h. so viel Chamäleonlösung zugesetzt, bis die letzten Tropfen nicht mehr entfärbt werden), und aus der Menge des verbrauchten Oxydationsmittels auf die des Eisens geschlossen. Ein Aequivalent Kleesäure ($= C_2O_3 + 3\,aq = 63$, n. F.: $C_2H_2O_4 + 2H_2O = 126$, Aequivalentgewicht $= 63$, da zweiwerthig) bedarf, um in Kohlensäure verwandelt zu werden, gerade so viel Sauerstoff wie 2 Aeq. Eisen ($= 56$). Wenn von der Normalkleesäure 1 C.C. 0,063 enthält, so entspricht jeder C.C. 0,056 Eisen oder 0,072 Eisenoxydul oder 0,08 Eisenoxyd. Hat man die Chamäleonlösung kurz vor dem Versuche mit dem Kleesäuretitre gemessen und z. B. gefunden, dass 10 C.C. derselben 42 C.C. Chamäleon bedürfen, so entspricht jeder C.C. der letztern $^{10}/_{42} \times 0,056$ Eisen oder $^{10}/_{42} \times 0,072$ Eisenoxydul u. s. w. Die Rechnung ist also sehr leicht ausführbar.

Zur Versinnlichung des Verlaufes, sowie der Berechnungsart der Umsetzungen, mögen hier die Gleichungen folgen:


$5C_2H_2O_4 + Mn_2O_7 = 10CO_2 + 2MnO + 5H_2O$, oder


$5C_2H_2O_4 + 2KMnO_4 = 10CO_2 + 2MnO + 5H_2O + K_2O$;


$Mn_2O_7 + 10FeO = 2MnO + 5Fe_2O_3$ oder


$2KMnO_4 + 10FeO = 2MnO + K_2O + 5Fe_2O_3$.

Folglich entspricht 1 C.C. Normaloxalsäure, welcher 0,063 Grm. krystallisirte Oxalsäure enthält = 0,03165 Kaliumhypermanganat $KMnO_4$, oder 0,0222 Manganheptoxyd Mn_2O_7 (Permangansäureanhydrid), und 1 Grm. metallisches Eisen gleich 0,565 Grm. $KMnO_4$.

Besser ist es, die salzsaure Lösung von 0,2 — 0,4 Grm. Erz zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand durch erwärmte verdünnte Schwefelsäure wieder in Lösung zu bringen. Letztere wird dann in einem Kölbchen mit Kautschukventilverschluss (siehe folgende Seite) durch Zink reducirt und nach dem Verdünnen mit kaltem ausgekochtem Wasser titrirt.

Bei dieser Gelegenheit dürfte nicht unerwähnt bleiben, wie bei diesen Bestimmungen man auf sorgfältigen Ausschluss aller organischen Substanzen trachten muss; dass also sowohl bei der Herstellung der Normallösungen, als auch bei der eigentlichen Titration, die Benutzung eines organische Substanzen haltenden Wassers sorgfältig zu vermeiden ist. Man erinnere sich, dass 2 Gewichtstheile Oxalsäure, welche 1 Kaliumhypermanganat entsprechen, auch ungefähr 5 Gewichtstheilen organischer Substanzen gleichkommen.

Getrennte Bestimmung von Eisenoxyd und Eisenoxydul.

Eisenerze, z. B. Magneteisenstein, werden ganz so mit Salzsäure behandelt, wie soeben angegeben worden. Der einzige Unterschied liegt

darin, dass man die Lösung unter möglichstem Luftabschluss zu bewirken trachtet. Dies geschieht dadurch, dass man mit der Salzsäure einige Körnchen doppeltkohlensaures Natron zu dem Erze in die Kochflasche giebt und diese mit einem durchbohrten Kork und doppelt rechtwinklig gebogener Gasentwicklungsröhre versieht. Der längere Schenkel dieser Glasröhre taucht in ein Gefäss mit gekochtem und wieder etwas abgekühltem, d. h. möglichst luftfreiem Wasser. Die Kochflasche wird über einer Lampe erwärmt, und sobald die Lösung erfolgt ist, wird die Flamme zurückgezogen, wodurch das Wasser in der vorgelegten Flasche durch die Glasröhre zurücksteigt. Die ganze Flüssigkeit, jetzt hinlänglich verdünnt, wird nun möglichst rasch mit Chamäleon, wie vorhin angegeben, titrirt, man erfährt auf diese Weise den Eisenoxydulgehalt.

Die Operation der Auflösung unter Luftabschluss kann auch recht zweckmässig im nächstbeschriebenen Apparate vorgenommen werden.

Er besteht aus einem schiefliegenden Kölbchen (*a*) von etwa 100 C.C. Capacität mit langem Halse. Das auf dem durch den Stopfen (*b*) eingeschobenen Glasrohr sitzende Kautschukrohr (*c d*) ist am obern Ende mit einem Glasstabe (*e*) geschlossen, der Schlauch trägt einen Längsschnitt (*f*), welcher als Ventil wirkt. Die schiefe Lage hat zum Zweck, die beim Platzen der Blasen emporgeworfenen Flüssigkeitstheilchen an der oberen Glaswand aufzufangen. Der sich entwickelnde Wasserstoff öffnet den Schnitt (*f*) und entweicht; hat die Entwicklung nachgelassen und entsteht durch Abkühlung ein verdünnter Raum, so presst die äussere Luft den Spalt fest zu, verhindert dadurch den Zutritt der Luft und das Austauschen der über der Flüssigkeit stehenden Wasserstoffatmosphäre. Vermittelst dieses von *Krönig* erfundenen Ventils kann man eine Eisenoxydullösung beliebig lange aufbewahren, ohne Oxydation befürchten zu müssen.

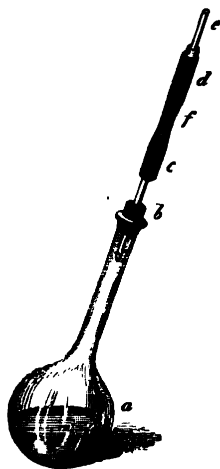


Fig. 56.

Eine andere Probe von gleichem Gewicht mit der ersten wird ganz so behandelt wie oben angegeben, nämlich gelöst, mit Zink reducirt und mit Chamäleon gemessen; der Unterschied beider Quantitäten der letztern giebt das Eisenoxyd an. Die Rechnung geschieht ganz wie oben angegeben worden.

Die Bestimmung von Eisenoxydul bei Gegenwart von Eisenoxyd in Silicaten würde man folgendermassen vornehmen können. Die abgewogene Menge des fein gepulverten Minerals in einem Platintiegel mit der gleichen oder einer grössern Quantität von gepulvertem, eisenfreiem Flussspath oder Kryolith mischen, dazu so viel Salzsäure hinzufügen, dass diese Masse davon durchtränkt wird, der Tiegel ungefähr zu

$^2/_3$ von der Flüssigkeit angefüllt wird. Man setzt den Tiegel dann auf ein Wasserbad und erhitzt in einem Kohlensäure- oder Leuchtgasstrom so lange, bis alles Eisen gelöst ist. Das Eisenoxydul wird auf gewöhnliche Weise durch Titriren mit Chamäleon bestimmt. Auf diese Art wird selbst stark geglühtes Eisenoxyd in Lösung gebracht.

In schwer löslichen Verbindungen bewirkt man die Lösung des Eisenoxyduls durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck. Etwa ein Gramm des fein gepulverten Minerals wird in einem zur Hälfte mit rauchender Salzsäure gefüllten, zugeschmolzenen Rohre erst einige Stunden im Wasserbade, dann allmählich auf 140°—150° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohrs kann man die Spitze unter Wasser abbrechen und das Eisenoxydul bestimmen.

Um Eisen, das sich im Oxydulzustande befindet, zu bestimmen, kann man ausser der besprochenen Methode mit Chamäleon sich noch derjenigen mit Chromat bedienen. Folgende Gleichung versinnlicht den Process der Einwirkung:

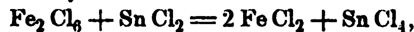


$$6\,FeO + 2\,K_2CrO_4 = 3\,Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 2\,K_2O.$$

Zu der stark angesäuerten zinkfreien Eisenoxydullösung (man reducirt in diesem Falle mit Schwefelwasserstoff oder Schwefligsäuregas und kocht vor der Bestimmung, bis aller Geruch verschwunden ist) lässt man so lange Normalalkaliumchromatlösung fliessen, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen mit Ferridcyankaliumlösung, auf einem Porzellanteller zusammengelaufen, keine blaue Zone mehr bewirkt.

1 C.C. Normalkaliumchromatlösung, die in 1 Liter 8 Grm. disponiblen Sauerstoff enthält = 0,056 Grm. Fe.

Im Oxydzustande kann man das Eisen sehr genau bestimmen durch Versetzen der salzsäurehaltigen, siedenden Lösung mit Zinnchlorür, bis die gelbe Farbe des Sesquioxydsalzes völlig verschwunden ist, rasche Abkühlung, Zusatz von Stärke und Rücktitration des überschüssigen Zinnchlorürs mit Normaliodlösung, bis sich die blaue Farbe der Iodstärke zeigt; das gebildete Oxydulsalz wirkt nicht ein:



$$Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = 2\,FeCl_2 + SnCl_4,$$

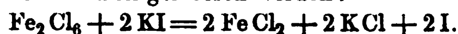


$$2\,SnCl_2 + 2\,I = SnCl_4 + SnI_2.$$

Die bei diesem Verfahren anzuwendende Zinnchlorürlösung stellt man sich am besten durch Auflösen von reinem Zinn in concentrirter Salzsäure dar und giebt ihr eine solche Stärke, dass 1 C. C. derselben ungefähr 8 Mlgrm. Eisenoxyd entsprechen. Der Titre derselben wird durch eine Eisenoxydlösung von genau bekanntem Gehalte festgestellt und ebenso wird das Werthverhältniss derselben zu der Normaliodlösung vorher ermittelt. Da die Zinnchlorürlösung sich leicht oxydirt, so muss sie in vor der Luft geschützten Gefässen aufbewahrt werden. Es geschieht dieses am einfachsten mittelst einer am Boden mit Tubus versehenen Flasche, durch welchen die Lösung in eine Hahnbürette abgelassen werden kann. Gleichzeitig ist die Einrichtung getroffen, dass die in die Flasche nach-

dringende Luft vorher eine concentrirte Lösung von pyrogallussaurem Kali passirt, durch welche der Sauerstoff vollständig zurückgehalten wird. Bei einiger Uebung, und wenn die Eisenbestimmung in einer Porzellanschale vorgenommen wird, zeigt das Verschwinden der Eisenoxydfarbe die Beendigung der Reaction so sicher an, dass ein Zurücktitriren mit Iodlösung nicht nöthig ist.

Zu technischen Eisenbestimmungen empfiehlt sich noch folgende von *Lindner* angegebene Methode. Ihr liegt zu Grunde die bekannte Eigenschaft des Eisenchlorids mit Iodkalium zusammengebracht zu Eisenchlorür reducirt zu werden; die Menge des ausgeschiedenen Iods giebt ein genaues Maass des vorhandenen Eisens und kann mit Genauigkeit durch unterschwefligsaures Natron gemessen werden:



$$Fe_2Cl_6 + 2KI = 2FeCl_2 + 2KCl + 2I.$$

Die praktische Ausführung ist zweckmässig folgendermassen vorzunehmen.

In einer gut mit Glasstöpsel schliessenden Flasche wird die Eisenlösung mit überschüssigem Kaliumiodid und Salzsäure etwa eine halbe Stunde lang auf 50—60° C. erhitzt, am leichtesten, indem man die Flasche auf warmem Wasser schwimmen lässt. Nach dem Abkühlen wird Stärke zugesetzt und das Iod mit Normalnatriumhyposulfit so lange versetzt, bis Entfärbung der Iodstärke zeigt, dass alles Iod gebunden ist. Es ist zu bemerken, dass nicht zu warm titrirt werden muss, da die Iodstärke in der Wärme farblos ist. 1 C.C. verbrauchtes Normalnatriumhyposulfit entspricht 0,056 Gramm Eisen.

Man könnte natürlich auch einen geringen Ueberschuss von Hyposulfit zusetzen und mit Normaliodlösung bis zur bleibenden Bläuung zurücktitriren.

Gesetzt wir hätten 20 C.C. Hyposulfitlösung zufliessen lassen und zum Rücktitriren 5 C.C. Normaliodlösung verbraucht, so ergiebt die Zahl 15, durch Subtraction erhalten, die Hyposulfitmenge, die zur Bindung des durch Eisenchlorid in Freiheit gesetzten Iod nothwendig waren.

$0,056 \times 15 = 0,840$ ergiebt das in der fraglichen Lösung vorhandene Eisenquantum.

§ 61. **Trennung des Mangans** von den übrigen Metallen der Eisengruppe.

Was über die Abscheidung von Chrom, Zinkoxyd und Thonerde, sowie über die Trennung von Kobaltoxydul und Nickeloxyd oben beim Eisen § 60 gesagt worden, gilt auch für das Mangan. Es handelt sich daher nur um die Trennung von Eisen und Mangan, falls ersteres neben dem letzteren in der zu untersuchenden Verbindung vorkommt. Auch über diese ist oben beim Eisen (§ 60) gesagt, wie sie vorgenommen werden könne und es handelt sich in der Lösung nur um die

Bestimmung des Mangans. Man setzt zu der Lösung des Salzes Aetzkali- oder Aetznatronlauge oder kohlensaures Natron im Ueberschuss und

erwärmt (sind Ammoniumverbindungen vorhanden, so wird gekocht, bis das Ammoniak gänzlich verflüchtigt ist), filtrirt, wäscht gut aus, trocknet den Niederschlag auf dem Filter, bringt ihn in einen Platintiegel, das Filter darauf und glüht, zuerst im bedeckten, später in dem offenen etwas geneigten Tiegel. Der geglühte Niederschlag ist Manganoxyduloxyd (Mn_2O_3, MnO) mit 72,1 Proc. Mangangehalt. Man kann auch das Mangan als Schwefelmangan abscheiden und als solches bestimmen, indem dasselbe mit Schwefel gemengt in einem Porzellantiegel im Wasserstoffstrom stark geglüht und nachher darin erkalten gelassen wird. Erhitzt man vor dem Fällen des Schwefelmangans die Flüssigkeit einige Minuten lang mit wenig oxalsaurem Kali, so scheidet sich nach *Classen* dasselbe dann als wasserfreies grünes Sulfür ab, welches sich rasch absetzt und leicht filtriren lässt. Ist Eisen von Mangan durch essigsaures Natron getrennt worden, so kann das Mangan in dem Filtrat durch Einleiten von Chlor oder Zusatz von Bromwasser und Erwärmen als Mangansuperoxydhydrat gefällt und durch Glühen in Oxyduloxyd übergeführt werden.

Die Bestimmung des Mangans im Roheisen, Stahl und Stabeisen kann zweckmässig nach dem von *F. Kessler* angegebenen Verfahren vorgenommen werden. Wenn man eine salzsaure Lösung von Eisenchlorid durch Natriumcarbonat neutralisirt, bis der Niederschlag beständig wird und diesen dann durch vorsichtig zugesetzte Salzsäure eben wieder zur Lösung bringt, so wird nach Zusatz von Natriumacetat durch Sieden das Eisenoxyd niedergeschlagen; und zwar braucht man nach *Kessler* der Theorie nach auf 15 in der Lösung vorhandene Atome Eisen nur 3 Mol. Acetat, oder etwa 1 Gewichtsth. krystallisirtes Natriumacetat auf 2 Gewichtsth. Eisen. Es gelingt leicht aus Lösungen, die mit Vorsicht neutralisirt sind, 1,1 Grm. Eisen auf 500 C.C. Flüssigkeit durch 1 Grm. Natriumacetat bei augenblicklichem Kochen vollständig auszufällen. Dabei gehen selbst bei hohen Mangangehalten des Eisens nur unbedeutende Mengen des ersteren mit in den Niederschlag. Um das Auswaschen des Niederschlages zu umgehen, verdünnt *Kessler* die erkaltete Flüssigkeit auf 500 C. C., filtrirt durch ein trocknes Filter, nimmt dann 250 C. C. des Filtrates, entsprechend 0,55 Grm. Originalsubstanz, und bestimmt darin das Mangan.

Soll die Fällung des letzteren durch weiteren Zusatz von Acetat und Brom bewirkt und das erhaltene Dioxyd acidimetrisch titrirt werden, so hat man am besten folgenden Weg zu befolgen. Man löst 10 Grm. Natriumacetat in 150 C. C. Wasser, setzt 50 C. C. Bromwasser und dann in Zeitabschnitten von $^1/_2$ Stunde je circa 50 C. C. obiger Manganlösung, beim dritten Male auch noch 50 C. C. Bromwasser hinzu, ohne zu erwärmen. Das Mangandioxyd fällt hierbei aus so verdünnter Lösung aus, dass selbst bei 13 % Mangangehalt nur 0,002 — 0,003 als Monoxyd im Niederschlage für die folgende Bestimmung verloren gehen. Dagegen bleiben kleine, aber dem ganzen Gehalte ziemlich proportionale Mengen

von Mangan theils als Permanganat gelöst, theils an den Wänden der Gefässe haften und erfordern nach ihrer Reduction (wohl am besten mittelst Schwefligsäurelösung) eine nochmalige analoge Behandlung. Nachdem das freie Brom durch Erwärmen ausgetrieben ist, wird der Gesammtniederschlag filtrirt, mit verdünnter Natriumacetatlösung ausgewaschen, dann nebst dem Filtrum abgenommen, durch 5—15 C.C. Fünftel-Antimonchloridlösung und 15 C.C. concentrirte Salzsäure reducirt, und die Flüssigkeit mit 100 C.C. Wasser verdünnt durch Zehntel-Permanganatlösung zurücktitrirt. 1 C.C. des letzteren entspricht dann 0,5 % Mangan. Für geringere Mangangehalte, unter 1 %, verdreifacht man alle Quantitäten, und bearbeitet $^5/_6$ des Filtrats vom Eisenniederschlage, welche zuvor concentrirt werden, auf Mangan. 1 C.C. Permanganat entspricht dann 0,1 % Mn. Den Titre der Permanganatlösung bestimmt man entweder durch einen Vergleich mit einer Normallösung von Kaliumdichromat (mittelst Antimonchlorid), auch mit Normaloxalsäure, oder indem man nach vorliegender Methode eine bekannte Menge von reinem Manganoxydul untersucht. Da die Permanganatlösung bei längerer Aufbewahrung ihren Titre verändert, thut man gut, sie concentrirter zu bereiten, so dass man nur nöthig hat, vor jedesmaligem Gebrauch nach vorheriger Festsetzung des Titres sie darnach entsprechend zu verdünnen. Kobalt-Sesquioxyd verursacht, wenn man es nicht besonders abscheidet, nach dieser Methode einen kleinen Fehler: man findet äussersten Falls den Mangangehalt um einen Betrag zu hoch, welcher der Hälfte der vorhandenen Kobaltmenge äquivalent ist.

Bei der Fällung des Mangans als Dioxyd ist zu berücksichtigen, dass dasselbe sehr gern in Verbindung mit anderen Metalloxyden und selbst mit Manganoxydul niedergeschlagen wird, wodurch natürlich die Bestimmung des Mangans durch Titriren des Dioxyds ungenau ausfallen muss. Dieser Fehler tritt ein, wenn der Mangangehalt in 100 C.C. Flüssigkeit 0,05 Grm. beträgt oder übersteigt. In diesem Falle setzt *Kessler* der Lösung Zinkchlorid zu, wobei sich sämmtliches Mangan als Mangandioxyd mit dem Zinkoxyd zu einer Verbindung vereinigt. Statt des essigsauren Natrons wendet *Kessler* in neuerer Zeit das schwefelsaure Natron an und verfährt dabei auf folgende Weise. Das Eisen wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst und die Lösung mit kohlensaurer Natronlösung (100 Grm. krystallisirtes Salz auf 1 Liter) so lange versetzt, bis der Niederschlag sich nicht wieder löst. Dann setzt man vorsichtig Salzsäure von 1,01 spec. Gew. bis zur Lösung zu und hierauf ohne vorher zu erhitzen für jedes Grm. Eisen 15 C.C. schwefelsaure Natronlösung (100 Grm. kryst. Salz auf 1 Liter). Man füllt auf ein bestimmtes Volumen und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter ohne Unterbrechung. Die Fällung des Mangans im Filtrat als Dioxyd geschieht auf folgende Weise: 100 C.C. Bromwasser, 50 C.C. Chlorzinklösung (200 Grm. Zink im Liter) und 20 C.C. essigsaure Natronlösung (500 Grm. kryst. Salz im Liter) werden in einen

Kolben gebracht und hierauf in nahezu 5 gleichen Theilen das 50—150 C. C. betragende manganhaltige Filtrat in Pausen von 15 Minuten zugesetzt. Nach Zusatz von noch 20 C. C. essigsaurer Natronlösung wird das Ganze so lange zum Kochen erhitzt, bis der Bromgeruch verschwunden ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünntem essigsauren Natron ausgewaschen und alsdann mit dem Filter in den Kolben zurückgebracht. Man fügt nun von 5 zu 5 C. C. Antimonchloridlösung (15 Grm. Antimonoxyd, 300 C. C. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. auf 1 Liter) so lange hinzu, bis der Niederschlag braun bis hellbraun erscheint, hierauf noch 25 C. C. Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht und spült alsdann die Lösung mit 200 C. C. Wasser in ein Becherglas und titrirt mit Chamäleonlösung (10 Grm. kryst. Salz auf 1 Liter).

Anstatt zu titriren kann das Dioxyd auch nach der beim Braunstein (Capitel X.) angegebenen *Bunsen*'schen Methode sehr leicht und genau ermittelt werden.

Bei dem gewöhnlichen Verfahren der Abscheidung des Eisens vom Mangan mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natron enthält der Eisenoxydniederschlag noch erhebliche Mengen von Mangan und es ist daher nöthig, denselben nochmals in Salzsäure zu lösen und die Fällung zu wiederholen und in den vereinigten Filtraten das Mangan nach einer der angegebenen Methoden zu bestimmen.

Eine sehr scharfe und dabei leicht auszuführende Methode der Trennung des Mangans vom Eisen (Thonerde) ist von *Classen* angegeben. Sie beruht darauf, dass das Mangan bei Gegenwart von Zinkoxyd aus einer eisenoxydhaltenden Lösung durch neutrales oxalsaures Kali, als oxalsaures Manganoxydul gemengt, mit oxalsaurem Zinkoxyd vollständig gefüllt wird, wenn die Lösung mit einer hinreichenden Menge von concentrirter Essigsäure versetzt wird. Für die Bestimmung des Mangans im Roheisen genügen 0,4—0,5 Grm. Eisen, von manganhaltigen Erzen oder Mineralien werden 0,7—0,9 Grm. genommen. Die Substanz wird in einer Porzellanschale in concentrirter Salzsäure gelöst und das Eisen durch Zusatz von Bromsalzsäure vollständig in den Oxydzustand übergeführt, darauf auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der trockene Rückstand wird mit 5 bis 10 C. C. Bromwasser auf dem Wasserbade digerirt, um etwa geringere Mengen von reducirtem Eisenoxyd wieder zu oxydiren, und nun mit einem solchen Volum neutraler oxalsaurer Kalilösung (1 Theil Salz in 3 Theile Wasser) versetzt, dass auf 1 Gewichtstheil der vorhandenen Oxyde, inclusive des nachher zuzusetzenden Zinkoxydes, 7 Gewichtstheile oxalsaures Kali kommen. Sämmtliches Mangan und der grösste Theil des Eisens gehen als oxalsaure Doppelsalze des Kali in Lösung, geringe Mengen von ungelöst bleibendem Eisenchlorid werden durch Zufügen nun verdünnter Essigsäure oder Salzsäure ebenfalls in Lösung gebracht. Die entstandene, grün gefärbte Flüssigkeit wird auf 20 bis 25 C. C. oder so weit eingedampft, bis das oxalsaure Eisenoxydkali

anfängt sich in grünen Krystallen auszuscheiden und nun mit sehr wenig heissem Wasser in ein kleines Becherglas gespült und mit geringen Mengen Alkohol versetzt, um etwa durch das Bromwasser in Oxyd umgewandeltes Manganoxydul wieder in diese Oxydationsstufe zurückzuführen. Man versetzt jetzt die Flüssigkeit mit einer solchen Menge säurefreier Zinkchloridlösung (100 Grm. Zink im Liter enthaltend), dass auf 1 Gewichtstheil Manganoxydul 3 bis 4 Gewichtstheile Zinkoxyd kommen. Das zuerst entstehende oxalsaure Zinkoxyd muss von dem Ueberschuss des oxalsauren Kali als Doppelsalz wieder vollständig gelöst werden, andernfalls man noch etwas oxalsaures Kali hinzufügen muss. Versetzt man jetzt die Lösung mit dem gleichen Volumen 80 prozentiger Essigsäure, so bleiben die oxalsauren Doppelsalze von Eisenoxyd (Thonerde) und Kali unangetastet, die Doppelsalze des Mangans und des Zinks werden jedoch zersetzt unter Abscheidung sämmtlichen Mangans und Zinks als oxalsaure Salze. Der Anfangs voluminöse Niederschlag wird beim Erwärmen auf 50 bis 60° nach kurzer Zeit schön krystallinisch und kann von der überstehenden klaren Flüssigkeit durch Decantiren leicht getrennt werden. Man lässt denselben einige Stunden gut bedeckt in der Wärme stehen, bringt dann die überstehende Flüssigkeit mit derselben Temperatur auf das Filter und wäscht mit einem Gemische von gleichen Volumen 80 procentiger Essigsäure, Alkohol und Wasser durch Decantiren so lange aus, bis das Filtrat keine Reaction auf Rhodankalium mehr zeigt. Alsdann wird der Niederschlag auf das Filter gebracht, getrocknet und zuerst langsam in einem Platintiegel erhitzt, dann stärker, zuletzt unter Luftzutritt geglüht.

War nach dem Zusatze des oxalsauren Kali, das ungelöst gebliebene Eisenchlorid durch verdünnte Salzsäure in Lösung übergeführt worden, so muss die dadurch in Freiheit gesetzte Oxalsäure durch Zusatz von wenig concentrirter Natronlauge bis zur anfangenden Ausscheidung von Eisenoxydhydrat neutralisirt, alsdann aber wie vorhin angegeben verfahren werden.

Ist die ursprüngliche Lösung durch Salpetersäure oxydirt worden, so dampft man ebenfalls zur Trockne ein, befeuchtet mit verdünnter Salpetersäure, setzt das oxalsaure Kali zu und löst den bleibenden Rückstand durch verdünnte Essigsäure. Die durch den Zusatz von Salpetersäure frei gewordene Oxalsäure wird wie vorhin angegeben durch Natronlauge abgestumpft, im Uebrigen aber wie oben angegeben weiter verfahren.

Der geglühte Rückstand, aus Manganoxyd und Zinkoxyd bestehend, enthält gewöhnlich geringe Mengen von kohlensaurem Kali, durch Zersetzen des nicht vollständig ausgewaschenen oxalsauren Kali entstanden, wodurch leicht kleine Mengen von mangansaurem Kali gebildet werden. In diesem Falle werden die Oxyde mit heissem verdünnten Alkohol kurze Zeit digerirt und darauf mit heissem Wasser gut ausgewaschen.

Das trockne Gemenge von Manganoxyd und Zinkoxyd wird dann

nach der *Bunsen*'schen Methode durch Salzsäure zersetzt, das entwickelte Chlor in Iodkalium geleitet und das ausgeschiedene Iod mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt: $Mn_2O_3 + 6HCl = 2MnCl_2 + 2Cl + 3H_2O$. Den Titre der unterschwefligsauren Natronlösung bestimmt man auf gleiche Weise entweder mit saurem chromsauren Kali ($K_2Cr_2O_7 + 14ClH = Cr_2Cl_6 + 2KCl + 6Cl + 7H_2O$), oder mit reinem Manganoxyduloxyd, durch Glühen von reinem oxalsauren Manganoxydul erhalten.

Zur Bestimmung von geringen Mengen Mangan benutzt man zweckmässig eine unterschwefligsaure Natronlösung, welche 3 Grm. krystallisirtes Salz im Liter enthält, für grössere Mengen eine solche, von 3 bis 7facher Concentration.

Wie das Mangan und Zink zum Eisen und der Thonerde, so verhalten sich auch das Kobalt und Nickel zu diesen beiden Sesquioxyden und es ist daher durch diese Methode möglich, sämmtliche mit dem Eisenoxyd und der Thonerde vorkommenden Monoxyde von denselben zu trennen. Enthalten Zinkverbindungen z. B. Galmei, Blende ausser dem Eisen noch Mangan, so können letztere beiden auf dem angegebenen Wege abgeschieden und bestimmt werden. In dem geglühten Oxydgemenge wird dann das Manganoxyd ermittelt und das Zinkoxyd aus der Differenz gefunden. Die so erhaltenen Resultate sind sehr genau.

Die Gehaltsbestimmung des Braunsteins siehe oben § 51.

§ 62. **Trennung des Kobaltoxyduls** von den übrigen Oxyden der Eisengruppe.

Die Abscheidung des Chromoxyds, der Thonerde, des Zinkoxyds, der Oxyde des Eisens und Mangans erfolgt nach den oben B. § 58—61 angegebenen Methoden; es bleibt nur übrig, die Trennung des Kobaltoxyds und Nickeloxyds zu besprechen.

Trennung und Bestimmung des Kobaltoxyduls und **Nickeloxyduls.**

a) Man hat dieselben, wenn die vorgenannten Metalle davon zu trennen waren, entweder als ein Gemenge von Oxyden (nach der Abscheidung von Chrom oder Thonerde) oder in essigsaurer Lösung (nach Abscheidung des Zinkoxyds) oder als Schwefelverbindungen (nach der Abscheidung von Mangan und Eisen) oder vielleicht, ohne dass andere Metalloxyde beigemengt waren, in Lösung; in den letzteren Fällen sind sie in Oxyde zu verwandeln, was entweder direct durch Fällung mit Kali aus der essigsauren oder salzsauren etc. Lösung, oder durch Auflösen der Schwefelmetalle in Chlorwasserstoff und Fällen mit Kali, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Erwärmung ausgetrieben ist, geschieht. Ist nur eines der beiden Oxyde vorhanden, so geschieht die Fällung mit Kali ganz ebenso und der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen, der Glührückstand enthält, wenn nur Kobalt in Lösung war, 75,95 Proc. Kobalt, wenn Nickel 78,68 Proc. von diesem Metall. Sind beide Oxyde vorhanden, so übergiesst man sie mit Cyankaliumlösung und erwärmt, bis die Lösung unter rothgelber Färbung der

Flüssigkeit vollständig erfolgt ist. Sind die Oxyde in Lösung, am zweckmässigsten in salpetersaurer Lösung, so übersättigt man mit Kalilauge und setzt bis zur vollständigen Lösung Cyanwasserstoffsäure im Ueberschuss hinzu. [Beim Erhitzen der Lösung zum Kochen, was unter Zusatz des verdampfenden Wassers eine Stunde lang unterhalten wird, wird das Kaliumkobaltcyanür in Kaliumkobaltcyanid verwandelt, das Nickel ist als Kaliumnickelcyanür in der Lösung. In die Lösung trägt man nun reines aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd und erwärmt längere Zeit zum Kochen, wodurch alles Nickel theils als Cyanür theils als Oxyd gefällt wird und so nebst dem überschüssigen Quecksilberoxyd auf ein Filtrum gebracht werden kann.

Bestimmung des Nickels. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht, wodurch Quecksilberoxyd verdampft und Nickeloxydul zurückbleibt, das 78,68 Proc. Nickel enthält.

b) Es kann nicht nur das Kobalt von Nickel, sondern auch von Mangan, Eisen, Zink, Thonerde, Magnesia, Kalkerde und Chromoxyd auf folgendem Wege getrennt werden. Versetzt man die Lösung eines Kobaltsalzes vorher mit wenig Kali, neutralisirt mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali (erhalten durch Schmelzen von Salpeter mit Bleidrehspähnen und Lösen in Wasser) und Essigsäure, letztere etwas im Ueberschuss, und lässt 24 Stunden bedeckt ruhig stehen, so scheidet sich am Boden salpetrigsaures Kobaltoxyd Kali (Co_2O_3, $2NO_3 +$ $3[KaO, NO_3] + 2HO$), n. F.: Co_2O_3, $2N_2O_3 + 3(K_2ON_2O_3) + 2H_2O$, aus. Man kann dies Salz auf dem Filter mit essigsaurem Kali, dann mit Alkohol von 80 Proc. auswaschen, mit dem gewogenen Filter bei 100° C. trocknen und wägen: es enthält 13,85 Proc. Kobalt. Auch kann das Salz in Salzsäure gelöst, das Kobalt mit Kali gefällt, gesammelt, gut gewaschen und durch Glühen bestimmt werden (enthält Spuren von Säure und von Kali). War neben Kobalt nur Nickel in Lösung, so kann dies aus der Lösung mit Kali wie oben angegeben gefällt werden.

Handelt es sich darum kleine Mengen Kobalt vom Nickel zu trennen, so fällt man nach *Fleitmann* durch vorsichtigen Zusatz von unterchlorigsaurem Salz aus der Lösung das Kobalt mit einem Theile des Nickels als Kobaltoxydhydrat. Es wird nemlich zuerst das Kobalt und dann erst das Nickel als Oxydhydrat gefällt. Hat man die Fällung so geleitet, dass auf 3 Theile Nickel 1 Theil Kobalt kommen, so ist die Lösung der gefällten Oxyde farblos, bei mehr Nickel grünlich. Ist sie rosa gefärbt, so ist zu befürchten, dass noch Kobalt zurückgeblieben ist und man muss die Fällung wiederholen. Die erhaltenen Oxyde werden wie angegeben getrennt.

Bestimmung des Kobalts. Die Lösung, aus welcher das Nickel durch Quecksilberoxyd ausgeschieden worden, wird mit Salpetersäure möglichst neutralisirt und ganz neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul zugesetzt, dadurch wird weisses Quecksilberkobaltcyanid gefällt, das auf

ein Filter gebracht und ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen wird es unter Luftzutritt geglüht, wobei Kobaltoxyduloxyd mit 73,4 Proc. Kobaltgehalt zurückbleibt. Besser ist es, das Oxyd im Wasserstoffstrome zu reduciren, und als metallisches Kobalt zu bestimmen.

Titriranalytisch können Kobalt und Nickel, ganz ähnlich wie beim Eisen angegeben, bestimmt werden, sie müssen in die Form des Sesquioxydes gebracht werden. Die Bestimmungen beruhen auf folgenden Umsetzungsformeln:



$$Co_2O_3 + 2KI + 6HCl = 2CoCl_2 + 2KCl + 3H_2O + 2I$$



$$Ni_2O_3 + 2KI + 6HCl = 2NiCl_2 + 2KCl + 3H_2O + 2I.$$

Die Ueberführung des Oxyduls in Oxydverbindungen bewirkt man durch Zusatz von Aetzkali, Natriumhypochlorit und Erhitzen, bis der Niederschlag tiefbraun bis schwarz geworden ist.

Die ausgewaschenen Co_2O_3 und Ni_2O_3 behandelt man in der Digerirflasche mit Salzsäure und Iodkalium (siehe Eisen Seite 306) und bestimmt das ausgeschiedene Iod mit Normalnatriumhyposulfit.

2 Atome freigewordenes Iod entsprechen nach der Gleichung 2 Atome Kobalt oder 1 Atom I = 1 At. Co. Es wird also vom Hyposulfit, welches zur Bildung des Iod verbraucht wurde

1 C.C. entsprechen = 0,05898 Grm. Co
= 0,07498 - CoO
= 0,059 - Ni
= 0,075 - NiO.

Zur Trennung von Kobalt und Nickel giebt *E. Fleischer* folgende Methode an. Die Lösung beider wird in zwei gleiche Theile getheilt. Die eine Hälfte wird durch Zusatz von Aetzkali und Natriumhypochlorit und Erhitzen zum Sieden ausgefällt und gekocht, bis der Niederschlag schwarz geworden ist.

Die beiden Sesquioxyde $Co_2O_3 + Ni_2O_3$ werden ausgewaschen, mit Normal-Eisenoxydullösung und Salzsäure gekocht, bis alles gelöst ist, darauf verdünnt und mit Chamäleon der nicht oxydirte Theil der Oxydullösung zurückgemessen.

Man könnte ebensogut auch mit Kaliumiodid und Salzsäure behandeln und das ausgeschiedene Iod messen, wie vorhin angegeben.

Aus der andern Hälfte werden ebenfalls beide Metalle in Form von Sesquioxyden gefällt. Diese nach dem Auswaschen mit 30—50 C.C. Ammoniak (bereitet aus 1 Th. Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht und 3 Th. Wasser) übergossen und zum Sieden erhitzt. Alles Nickel wird desoxydirt zu Nickelmonoxyd, welches sich bis auf eine kleine Spur auflöst. Das rückständige Kobaltsesquioxyd wird rasch auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen und, wie vorhin der gemischte Niederschlag, mit Eisenoxydullösung oder mit Kaliumiodid und Salzsäure behandelt. Das Kobalt vom Ganzen subtrahirt giebt das Nickel.

§ 63. **Trennung des Uranoxyds** von den übrigen Basen der Gruppe und Bestimmung desselben.

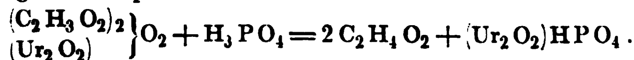
Von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink kann dasselbe, nachdem es vorher, falls es als Oxydul in der Lösung gewesen, durch Zusatz von Salpetersäure und Erwärmen in Oxyd verwandelt worden, ganz auf gleiche Weise durch kohlensauren Baryt getrennt werden, wie oben für die Trennung des Eisens vom Mangan angegeben worden. Man muss aber etwa 12 Stunden die Lösung mit dem überschüssigen kohlensauren Baryt digeriren. Das mit dem kohlensauren Baryt im Niederschlag befindliche (vielleicht Eisenoxyd haltende) Uranoxyd wird auf einem Filter gesammelt, in Salzsäure beide gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, das Uranoxyd im Filtrat mit Ammoniak niedergeschlagen, auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Der Rückstand ist Uranoxydoxydul und enthält 84,9 Procent Uran.

Besser erfolgt die Trennung, indem man die Lösung der Metalle mit Ammoniak neutralisirt, kohlensaures Ammonium im Ueberschuss zusetzt und nun mit Schwefelammonium fällt. Das Uran bleibt als Uranoxyd im kohlensauren Ammonium gelöst, alle übrigen Oxyde werden als Schwefelmetalle gefällt. Dieselben werden durch Decantiren mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, filtrirt und im Gesammtfiltrat, nach Verjagen des kohlensauren Ammoniums durch Erhitzen und nach Zusatz von Salzsäure um das Schwefelammonium zu zersetzen, das Uran durch Salpetersäure oxydirt und durch Ammoniak gefällt. Dasselbe wird abfiltrirt, mit Chlorammoniumlösung gewaschen, im Wasserstoff geglüht und als Oxydul gewogen.

Vom Eisen trennt man das Uran durch Lösen in Salpetersäure und Verwandeln beider Metalle in die höhere Oxydationsstufe, Versetzen zuerst mit etwas Ammoniak, bis die freie Säure abgestumpft ist, dann mit einer vorher gekochten Lösung von kohlensaurem Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschuss; es löst sich das Uranoxyd, das Eisenoxyd bleibt ungelöst. Man übersättigt die Lösung mit Chlorwasserstoff und fällt das Uranoxyd aus derselben durch Ammoniak — das Uebrige wie oben.

Nach diesem Verfahren kann sich leicht kohlensaures Uranoxydammoniak abscheiden, wodurch das Resultat ungenau wird. Man thut daher besser, beide Oxyde durch Ammoniak zu fällen, den geglühten Niederschlag durch Wasserstoff zu reduciren, und das gebildete Eisen durch Salzsäure zu lösen, wobei das Uranoxydul unverändert zurückbleibt.

Die maassanalytische Bestimmung des Urans ist die umgekehrte Bestimmung der Phosphorsäure:



$$\left.\begin{matrix}(C_2H_3O_2)_2\\(Ur_2O_2)\end{matrix}\right\}O_2 + H_3PO_4 = 2\,C_2H_4O_2 + (Ur_2O_2)HPO_4\,.$$

Die Gegenwart von Ammoniumchlorid in der mit Ammoniak alkalisch und mit Essigsäure sauer gemachten Uranauflösung bewirkt die Bil-

dung des Uranylammoniumphosphats: $(Ur_2O_2)(NH_4)PO_4$. In diese Flüssigkeit lässt man Natriumphosphatlösung zufliessen, bis eine Probe auf Porzellan mit einem Tropfen verdünnter Ferrocyankaliumlösung zusammengebracht keine braune Färbung mehr giebt, wenn dieses eingetreten ist, befindet sich alles Uran im Niederschlage; das $(Ur_2O_2)(NH_4)PO_4$ wird von Ferrocyankalium nicht afficirt.

Auf 1 Mol. Phosphorsäure kommen 2 At. Uran. Da im Liter $^1/_3$ $H_3PO_4 = 1$ At. H gelöst ist, so wird 1 Liter Normalphosphatlösung entsprechen $^1/_3$ des Niederschlags.

1 C. C. Normalphosphatlösung wird nun entsprechen

$$= 0{,}0792 \text{ Grm. Ur}$$
$$= 0{,}0952 \text{ - } Ur_2O_3.$$

In einer salpetersäurefreien Uranlösung, in dem Apparate mit *Krönig*'schem Ventil verschlossen (siehe Eisen Seite 304), mit Zink und Salzsäure behandelt, dann soweit verdünnt, dass die Lösung nicht gefärbt erscheint, kann Uran mit Leichtigkeit auf Zusatz von Schwefelsäure mit Chamäleon gemessen werden.

Dieses Verfahren wird von *A. Belohoubeck* angegeben; die Reaction verläuft nach der Formel:



$$10UrO + Mn_2O_7 = 5Ur_2O_3 + 2MnO,$$

so dass ebenso wie Eisen das Uran nach seiner Reduction zu Oxydulsalz mit Permanganat titrirt werden kann.

1 C. C. verbrauchtes Normalpermanganat entspricht

$$= 0{,}1188 \text{ Grm. Ur}$$
$$= 0{,}1348 \text{ - } UrO$$
$$= 0{,}1428 \text{ - } Ur_2O_3.$$

XI. Capitel.

Die Schwermetalle der Kupfersilbergruppe.

A. Erkennungsmittel für Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium, Quecksilber und Silber, Prüfung derselben und ihrer Verbindungen auf Verunreinigungen und Verfälschungen.

§ 64. Das Kupfer und seine Verbindungen.

I. **Das Kupfer des Handels** ist selten rein, es enthält gewöhnlich Arsen, Wismuth, Blei, Zink, Eisen, Zinn, Antimon, Nickel, Schwefel, Kupferoxydul, seltner etwas Kohlenstoff;

auch silberhaltig ist es zuweilen, und selbst Kalium und Calcium sollen vorkommen.

Nachweisung dieser Beimengungen.

1) Auflösen in reiner nicht allzu concentrirter Salpetersäure: es bleibt ein weisses unlösliches Pulver — Zinn oder Antimon oder beide (näher zu prüfen).

2) Versetzen der etwas verdünnten salpetersauren Lösung mit Schwefelsäure: weisse Trübung — Blei.

3) Uebersättigen der salpetersauren Lösung mit Aetzammoniak: es finden sich unlösliche, pulverige und flockige Theile — Blei, Wismuth, Eisen (näher zu prüfen).

4) Zusatz von Salzsäure zur salpetersauren Lösung: weisse Fällung — Silber.

5) Verdünnen der salpetersauren Lösung mit Wasser: weisse Trübung — Wismuth.

6) Versetzen der durch Abdampfen von freier Salpetersäure befreiten, in Wasser und etwas Salzsäure wieder aufgenommenen Lösung mit Schwefelwasserstoff im Ueberschuss und Digeriren des Niederschlags in Schwefelammonium: es lösen sich — Arsen, Zinn, Antimon (näher zu prüfen nach Capitel III.).

7) Filtriren nach dem Versetzen mit Schwefelwasserstoff, Zufügen von H_3N und Schwefelammonium zum Filtrat: schmutzigweisse Fällung — Zink, Eisen (näher zu prüfen nach Capitel III.).

8) Schwefel kann in der salpetersauren Lösung des Metalls, wo er sich in Schwefelsäure umgewandelt findet, durch Ansäuern und Versetzen mit Chlorbaryum nachgewiesen werden.

9) Kohle ist zu 0,2 Proc. im Kupfer gefunden worden; die qualitative Nachweisung ist nicht ohne Schwierigkeiten, die gleichzeitige Bestimmung des Kohlenstoffs erfolgt durch Elementaranalyse, wie bei Eisen.

10) Kalkerde wird in der salpetersauren Lösung nach Ausfällung aller schwermetallischen Basen durch kleesaures Ammoniak gefunden.

11) Kali nach Ausfällung aller schwermetallischen und erdigen Basen nach Capitel III.

II. **Kupferoxyd**, CuO, reines, sowie die Kupferasche oder Kupferhammerschlag, das gewöhnlich viel Kupferoxydul enthält, dienen als Schmelzfarbe in der Thonwaaren- und Glasfabrikation.

Es muss sich in verdünnter Salpetersäure, wozu man etwas Erwärmung zu Hülfe nehmen kann, vollkommen lösen. (Häufig enthält es unlösliche Beimengungen.) Die Lösung soll durch überschüssiges kohlensaures oder Aetzammoniak zur klaren dunkelblauen Flüssigkeit werden. Braune Flocken zeigen Eisenoxyd an, das auf die Farbe der Glasmassen, die gefärbt werden sollen, starken Einfluss hat, und deren Menge man

durch Sammeln auf einem Filter, Auswaschen, Glühen etc. annähernd bestimmen kann. Erdige Beimengungen, die etwa beigemengt und in salpetersaure Lösung gegangen sind, befinden sich ebenfalls bei diesem Niederschlage, der in diesem seltener vorkommenden Falle nicht dunkelbraune Flocken bildet, sondern heller und mässiger sein wird. Die im metallischen Kupfer vorkommenden Beimengungen können sich auch in der Kupferasche finden, und sind darin zu suchen wie in jenem.

III. **Kupferoxydhydrat,** $Cu(OH)_2$, bläuliches Pulver, unter dem Namen Bremerblau bekannt, ist auf die gleiche Weise wie die vorhergehende Verbindung zu untersuchen.

Diese Massenfarbe enthält oft Leim beigemengt, den man durch längeres Behandeln mit heissem Wasser (wodurch die Farbe sich schwärzt) entfernen und seiner Menge nach bestimmen kann.

IV. **Das schwefelsaure Kupferoxyd,** $CuSO_4 + 5\,aq$, Kupfervitriol, blauer Vitriol, cyprischer Vitriol, kommt noch unter vielen anderen Namen vor, die zum Theil ein Gemisch schwefelsauren Kupferoxyds mit schwefelsaurem Eisenoxydul bezeichnen sollen; so Admonter-, Doppeladler-, Salzburger-Vitriol.

Die häufigst vorkommende Verunreinigung des Kupfervitriols ist die erwähnte mit Eisenvitriol, zuweilen mit etwas Zinkvitriol.

Der Kupfervitriol soll schön blau sein, nicht ins Grünliche schimmern, in Wasser sich vollkommen lösen. Man findet den Eisengehalt durch Erwärmen der Auflösung (will man die Eisenmenge zugleich bestimmen, so ist die dem Versuch unterworfene Menge zu wägen, 2—4 Gramm reichen hin) mit etwas reiner Salpetersäure oder Bromwasser, und Zusetzen von Aetzammoniak, bis der anfangs entstandene blassblaue Niederschlag wieder gelöst ist. Die tiefblaue Lösung zeigt bräunliche Flocken vom Eisenoxydhydrat bei einem Eisenvitriolgehalt; man filtrirt von diesen ab, wenn man die Quantität erfahren will, wäscht aus, trocknet den Niederschlag, glüht ihn, wägt (mit Berücksichtigung des Gewichts der Filterasche) und berechnet den Gehalt an Eisenvitriol auf die gewonnene Menge Eisenoxyd. Je 40 Gewichtstheile des gefundenen Eisenoxyd entsprechen 132 Gewichtstheilen Eisenvitriol. In der blauen ammoniakalischen Lösung wird das Zink nachgewiesen durch Versetzen mit Aetznatron und Kochen bis zum Vertreiben des Ammoniak (am Verschwinden seines Geruches erkennbar), Abfiltriren der nicht mehr blauen Flüssigkeit von dem schwarzen Pulver und Versetzen derselben mit Schwefelwasserstoff, wodurch bei Gegenwart von Zink weisse Flocken gefällt werden.

Eine directere Probe auf den Kupfergehalt des Kupfervitriols ist die volumetrische Kupferprobe, siehe B. am Schlusse des Capitels.

V. **Salpetersaures Kupferoxyd,** $Cu(NO_3)_2 + 5\,aq$, und

VI. **Schwefelsaures Kupferoxydammoniak**, $CuSO_4,\ 4NH_3 + H_2O$,

beide technisch gebraucht, obschon wenig im Handel, sind zu prüfen wie Kupfervitriol.

VII. **Kohlensaures Kupferoxyd.** Die natürlich vorkommende Kupferlasur $(CuCO_3)_2$, $Cu(OH)_2$ und das ihr entsprechende Kunstproduct Bergblau, sowie der Malachit $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$ und das ihm entsprechende Bremergrün, Farben, welche auch unter verschiedenen andern Namen (s. Capitel XVIII. Farben, blaue und grüne Farben) vorkommen, sind Verbindungen von Kohlensäure, Kupferoxyd und Wasser in wechselnden Verhältnissen. Auf Bindemittel, Leim, Gummi, Stärkmehl, sind sie durch längeres Behandeln mit Wasser in der Hitze (wodurch sie nicht selten die Farbe ändern) und Filtriren zu untersuchen. Dieselben müssen sich in verdünnter Salpetersäure vollkommen lösen, die Lösung wird durch Zusatz von überschüssigem kohlensaurem Ammoniumoxyd dunkelblau. Ein Niederschlag, nach dem Sammeln und Auswaschen weiss, enthält die gewöhnlich beigemengten Erden, die durch Trocknen und Abwägen bestimmt werden können. Es sind Kalkerde, Bittererde und Thonerde (oft eisenhaltig), die, wenn es wichtig erscheint, nach der Anweisung Capitel III., VIII. und IX. näher unterschieden und getrennt werden können. Etwa beigemengtes Zinkoxyd wird in der salzsauren Lösung nachgewiesen, wie im Kupfervitriol.

VIII. **Schwefelkupfer,** CuS. Die Schwefelkupfer und Schwefeleisen enthaltenden Kiese, Buntkupfererz etc. werden auf ihren Schwefelgehalt wie der Eisenkies geprüft, man sehe bei diesen, S. 263, das Verfahren nach. Die Kupferbestimmung in den Erzen ist in B. dieses Capitels bei Kupfer besprochen.

IX. **Arsenigsaures Kupferoxyd** und **arsenig-essigsaures Kupferoxyd,** als Schwedisch Grün, Scheele's Grün und Schweinfurter Grün, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 3(As_2O_4Cu)$, sowie unter andern Namen bekannt, sind in Wasser unlöslich, aber sowohl in Säuren als in Aetzammoniak lösen sie sich. Beimengung kohlensauren Kupferoxyds giebt sich durch die Erscheinung des Brausens beim Uebergiessen mit Säuren zu erkennen; Thon, Schwerspath, Gyps bleiben ungelöst in Säuren; Kalkerde, Bittererde, Thonerde fallen nieder, wenn die saure Lösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak versetzt wird. Das Schweinfurter Grün entwickelt beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre einen eigenthümlichen, höchst üblen Geruch, der überall, wo Essigsäure und arsenige Säure zusammen erhitzt werden, sich bildet (Kakodylgeruch). Das Scheel'sche Grün liefert nur Dämpfe mit Knoblauchgeruch. Das Mengeverhältniss der arsenigen Säure zum Kupferoxyd ist sehr wechselnd, die dunklern Sorten sind die ärmsten an arseniger Säure. Man kann die Menge des Kupferoxyds bestimmen durch Lösen einer abgewogenen Menge in Salzsäure, Uebersättigen mit kohlensaurem Ammoniak, Abfiltriren, wenn ein Niederschlag gebildet worden, Versetzen der Lösung mit Aetznatronlösung, Kochen, Filtriren, Aus-

waschen des auf dem Filter gesammelten Kupferoxyds, Trocknen und Wägen; oder durch die Titriranalyse, siehe B. am Schlusse dieses Capitels. Einige Sorten sind mit Chromgelb versetzt, was man durch Lösen in Salzsäure (wobei oft schon ein weisser durch viel Wasser verschwindender Niederschlag erfolgt), Verdünnen und Zusatz von Schwefelsäure, wodurch schwefelsaures Bleioxyd gefällt wird, ferner durch Kochen der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Lösung, unter Zusatz von Weingeist und nachheriges Versetzen mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch Chromoxyd als grünes Hydrat abgeschieden wird, nachweisen kann.

X. **Essigsaures Kupferoxyd** kommt vor als Grünspan, und zwar ist der krystallisirte Grünspan (fälschlich destillirter genannt) neutrales, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + aq$, der gewöhnliche ein basisches Salz. Ersterer soll in Wasser, besonders heissem, ganz löslich sein; letzterer löst sich nicht vollständig in Wasser auf, aber in Essigsäure soll er sich lösen. Weintraubenrückstände, die in manchen Sorten enthalten sind, bleiben dabei zurück, sowie auch Theilchen metallischen Kupfers und andere Beimengungen. Der Kupfergehalt kann wie in den vorgenannten Kupfersalzen bestimmt werden. Andere erdige Beimengungen sind entweder in Essigsäure nicht löslich, oder man fällt sie durch Versetzen der essigsauren Lösung mit Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniumoxyd, worin das Kupfer nicht gefällt wird.

XI. **Die Flüssigkeiten** zur galvanischen Verkupferung sind dargestellt:

a) aus Kupfersalzen in überschüssigem Cyankalium gelöst;
b) aus kohlensaurem Kupferoxyd in Weinsteinlösung, unter Zusatz eines kohlensauren Alkali gelöst:
c) aus Kupferoxydhydrat in schwefligsaurem Natron gelöst;
d) aus Kupfervitriollösung mit Zusatz von Schwefelsäure (0,7—7 Proc.).

Will man die Art des Lösungsmittels kennen lernen, so wird *a* durch Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung und Erhitzen am Geruch nach Blausäure, *b* an den durch Salzsäure und Abdampfen auf dem Wasserbade sich ausscheidenden Weinsteinkrystallen (siehe Weinstein), *c* aber an dem durch Schwefelsäurezusatz sich entwickelnden Geruch nach schwefliger Säure erkannt.

Die Lösung *b* reagirt immer, die *a* gewöhnlich alkalisch. Das Verhältniss des Lösungsmittels der letztern zum Kupfergehalt lässt sich bestimmen durch Abdampfen einer abgewogenen Menge der Lösung über dem Wasserbade und Wägen des Rückstandes, sodann durch Mengen desselben mit der doppelten Menge Salmiak und Glühen in einem Porzellantiegel. Die Masse im Tiegel wird mit etwas Salpetersäure übergossen, erwärmt und filtrirt. Das Kupfer befindet sich nun in der Lösung. Was etwa ungelöst ist, kann Eisenoxyd (vom Blutlaugensalz herrührend, wenn

die Kupfervitriollösung mit Blutlaugensalz gefällt wurde) sein. In der Lösung wird das Kupfer durch Fällung und Wägung oder durch die Titriranalyse (siehe B. dieses Capitels) bestimmt.

Es dienen noch einige andere minder wichtige Kupferverbindungen besonders als grüne Farben; über deren Erkennung ist im Capitel XVIII., Farben, nachzusehen.

Erkennungsmittel der Kupferverbindungen. Die Kupfersalze in Lösung charakterisiren sich durch die tiefblaue Farbe, mit der sie sich in überschüssigem Aetzammoniak lösen. In saurer kupferhaltiger Lösung fällt Schwefelwasserstoff, schwarzes Schwefelkupfer und Ferrocyankalium rothbraunes Ferrocyankupfer (Cu_2FeCy_6), in sehr verdünnten Lösungen entsteht nur eine rothe Färbung. Minimale Spuren werden noch durch alkoholische Campechenholztinctur an der blauen Färbung erkannt; dasselbe Reagens kann auch zum Nachweis von Eisen gebraucht werden. Sie geben vor dem Löthrohr sowohl mit Borax, als Phosphorsalz in der äussern Flamme grüne, in der innern aber braunrothe Gläser.

Die Bestimmung und Trennung des Kupfers von andern Körpern siehe unter B. dieses Capitels.

§ 65. Das Blei und seine Verbindungen.

I. **Das Blei des Handels** ist je nach den hüttenmännischen Processen, durch welche es dargestellt wurde, mehr oder weniger mit andern Metallen verunreinigt. Das Werkblei ist gewöhnlich hart (»Hartblei«) durch einen Gehalt an Kupfer, Silber, Arsen, Antimon, Zink; das Frischblei, Weichblei oder Kaufblei ist gewöhnlich reiner.

Nachweisen lassen sich diese Beimengungen

1) durch Lösen des Bleis in Salpetersäure: weisser Rückstand — Antimon (könnte auch Zinn sein und ist näher zu prüfen);

2) Versetzen der salpetersauren Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure und Untersuchung der Lösung nach dem Abfiltriren des Bleiniederschlags.

a) Zusatz von Salzsäure: weisser Niederschlag, unlöslich in sehr viel heissem Wasser — Silber.

b) Uebersättigen mit Ammoniak: blaue Lösung — Kupfer.

c) Einleiten von Schwefelwasserstoff, Behandeln des Niederschlags mit Schwefelammonium, Versetzen der Lösung mit Salzsäure: gelber oder orangefarbener Niederschlag — Antimon oder Arsen (näher zu untersuchen siehe Capitel III.).

d) Filtriren nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff, Versetzen des Filtrats mit Schwefelammonium: Niederschlag — Zink (kann Eisen enthalten und ist näher zu prüfen).

II. **Bleioxyd,** PbO. Unrein als »Glätte« vorkommend; das Massicot soll reines Bleioxyd sein. Beide können etwas Kupfer enthalten, was zu mehreren technischen Anwendungen schädlich sein kann. Man digerirt in einer Flasche kleine Proben der Pulver mit Aetzammoniak, dies wird bei nur einigermassen beträchtlichem Kupfergehalt bläulich.

Die beiden Producte sollen sich in Salpetersäure ganz auflösen, aus der salpetersauren Lösung soll Schwefelsäure Alles ausfällen, so dass beim Abdampfen der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nach Verdunstung der Salpetersäure und etwa überschüssig zugesetzten Schwefelsäure nur ein ganz unbedeutender Rückstand bleiben soll. Wären Kalksalze in der Bleiglätte enthalten, so muss, um diese nachzuweisen, in verdünnter Salpetersäure bei Vermeidung eines Ueberschusses gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und in dieselbe Schwefelwasserstoffgas geleitet werden, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. Nach dem Filtriren darf dieselbe durch Kleesäure und Ammoniak keinen Niederschlag geben.

Erfolgt beim Uebergiessen der Bleiglätte oder des Massicot Aufbrausen, so kann dies nicht allein von kohlensaurem Kalk, sondern auch von kohlensaurem Bleioxyd herkommen, um so mehr, wenn der eben angeführte Versuch keinen Kalk anzeigte. Man kann diese bestimmen in einem Apparat, wie er Capitel VI., Kohlensäurebestimmung, angegeben ist.

Erdige Theile, Ziegelmehl, Röthel, rother Ocker, absichtlich zugemengt, sind entweder unlöslich in Salpetersäure, oder befinden sich in der Lösung nach Abscheidung des Bleis durch Schwefelsäure; das nämliche gilt für Eisenoxyd, das manchmal in der Glätte getroffen wird. Zinnsäure bleibt in dem in Salpetersäure ungelösten Theil, ist jedoch selten in namhafter Menge in der Glätte enthalten.

III. **Mennige,** Pb_3O_4, ist eine Verbindung von Bleisuperoxyd mit Bleioxyd, und kann alle die Verunreinigungen, die bei Bleiglätte und Massicot vorkommen, enthalten, obschon sie gewöhnlich viel reiner ist, als Bleiglätte. Auf alle diese Verunreinigungen wird sie untersucht, wie die Bleiglätte. Ein Gehalt an Massicot, da oft die Körnchen des letztern nur äusserlich in Mennige umgewandelt werden, zeigt sich, wenn die Mennige bei längerem Reiben gelblich wird.

Wird Mennige mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so verschwindet die schön rothe Farbe, indem schwarzbraunes in Salpetersäure unlösliches Bleisuperoxyd, PbO_2, frei wird, während salpetersaures Bleioxyd, $Pb(NO_3)_2$, in der farblosen Lösung sich vorfindet. Bei Rothglühhitze entwickelt die Mennige Sauerstoff und verwandelt sich in Bleiglätte.

IV. **Bleiweiss,** $2(PbCO_3)$, $Pb(OH)_2$. Dieses Farbmaterial ist wesentlich kohlensaures Bleioxyd, mit Bleioxydhydrat und oft basisch essigsaurem Bleioxyd in wechselndem Verhältniss gemengt; es trägt verschiedene Namen, siehe Capitel XVIII., Farben.

Weil von dem Gehalt an kohlensaurem Bleioxyd die Deckkraft des Bleiweisses als Anstrichfarbe abhängt (das holländische enthält mehr kohlensaures Bleioxyd, das französische mehr Bleioxydhydrat), kann es von Wichtigkeit sein, die Kohlensäure zu bestimmen; dies geschieht (natürlich, wenn man sich zuerst von der Abwesenheit fremder absichtlicher Beimengungen — siehe unten — überzeugt hat) in den Apparaten, wie sie Capitel VI. für Kohlensäurebestimmung angegeben sind. Man trocknet eine zerriebene Probe des Bleiweisses bei 100° C. und wägt dann erst die nöthige Menge zum Versuche auf Kohlensäure ab. Einen Gehalt an Essigsäure findet man durch Uebergiessen mit Schwefelsäure und einigen Tropfen Weingeist, wobei sie sich durch den Geruch nach Essigäther kund giebt. Weil das essigsaure Blei am wenigsten deckt, kann es vorkommen, dass man den Essigsäuregehalt bestimmen will; dies muss mit einer Portion von etwa 100 Gramm Bleiweiss durch allmähliches Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte mit Tubulus und Trichterrohr, das bis in die Flüssigkeit reicht, geschehen; die Vorlage wird gut abgekühlt. Nach Entweichen der Kohlensäure wird längere Zeit bis zum Kochen erhitzt, die übergehende Flüssigkeit, die nicht übergespritzte Schwefelsäure enthalten darf, acidimetrisch geprüft. Man kann auch wie beim essigsauren Kalk angegeben verfahren. Das Bleiweiss kommt mit vielen fremdartigen Stoffen versetzt im Handel vor. Der hauptsächlichste ist der Schwerspath, aber auch Kreide, Gyps, Knochenasche, schwefelsaures Bleioxyd und kohlensaures Zinkoxyd finden sich darin, und zwar oft bis zu 3/4 seines Gewichts.

Wird mit verdünnter Salpetersäure übergossen und bleibt ein Rückstand, so kann er schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaurer Baryt, oder Gyps sein. Man sammelt diesen Niederschlag, wäscht ihn gut aus, trocknet ihn und bringt einen Theil desselben in einer flachen Schale über die Flamme. Zeigt sich dabei der Geruch nach schwefliger Säure, so ist schwefelsaures Bleioxyd in dem ungelösten Theile gewesen, welches beim Abtreiben der gerösteten Masse mit Soda und Schmelzen vor dem Löthrohre auf Kohle sich auch noch durch Ausscheidung von Bleikügelchen zu erkennen giebt.

Zeigt sich kein Blei, so kocht man eine andere Portion des ungelöst gebliebenen Theiles mit Salzsäure; die vom ungelöst bleibenden Bodensatz abgegossene Flüssigkeit, mit destillirtem Wasser verdünnt, giebt mit Chlorbaryumlösung einen weissen Niederschlag, wenn Gyps das Verfälschungsmittel war. Zeigt sich weder Blei noch Kalk in den beiden zuletzt angegebenen Versuchen, so mengt man eine dritte Portion des Rückstandes mit Soda, erhitzt in einem kleinen Platintiegel, lässt erkalten, übergiesst mit Wasser, rührt um und filtrirt. Wenn die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chlorbaryum versetzt eine weisse Fällung zeigt, so war die Beimengung Barytspath.

Knochenasche, Kreide und kohlensaures Zinkoxyd gehen mit in die salpetersaure Lösung ein. Man leitet in diese Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung des Bleis, filtrirt vom Niederschlag ab, setzt Ammoniak und Schwefelammonium zum Filtrat, welches einen weissen Niederschlag zeigt, wenn Zinkoxyd vorhanden war. Erfolgt kein Niederschlag, so wird etwas Kleesäure und Ammoniak zugesetzt, wodurch Kalk, wenn solcher zugegen ist, als kleesaure Kalkerde niederfällt. Man kann die Menge der zugesetzten Kreide bestimmen durch Fällen der salpetersauren Lösung, die mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit worden, mit kohlensaurem Ammoniumoxyd, Sammeln, Trocknen und Wägen des Niederschlages.

Wird die salpetersaure Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne abgedampft und mit Alkohol behandelt, so darf sie an diesen nicht eine zerfliessliche Masse abgeben, und wenn die salpetersaure Lösung mit Ammoniak versetzt wird, so muss ein Ueberschuss desselben die entstandene Fällung wieder lösen, im andern Falle ist phosphorsaurer Kalk (Knochenasche), zweckmässig noch durch molybdänsaures Ammoniak zu charakterisiren, dem Bleiweiss beigemengt worden.

Wird Bleiweiss mit Aetzammoniak geschüttelt, und färbt sich dieses bläulich, so enthielt die Probe Kupfer.

V. **Schwefelsaures Bleioxyd**, $PbSO_4$. Ein Nebenproduct bei verschiedenen Zerlegungen des Bleizuckers, namentlich in der Färberei und im Zeugdruck sich ergebend, hat mehrere technische Verwendungen, und kommt oft sehr unrein vor. Man prüft es am directesten durch Bestimmung des Bleigehalts, durch Mengen mit der gleichen Menge Weinstein und der doppelten Menge kohlensaurem Natron und Erhitzen in einem Tiegel bis zu starkem Rothglühen, Abkühlen, Ausnehmen und Abbürsten des Bleikönigs und Wägen desselben.

VI. **Bleioxyd-Chlorblei**, Kasslergelb, von wechselnder Zusammensetzung, bald mehr, bald weniger Bleioxyd enthaltend. Will man das Verhältniss des Chlorbleis zum Oxyd bestimmen, so löst man unter Vermeidung von Chlorentwicklung in verdünnter Salpetersäure und sehr viel warmen Wasser und setzt salpetersaure Silberoxydlösung zu, der erzeugte Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Man berechnet für je 100 Gewichtstheile Chlorsilber 96 Chlorblei.

VII. **Bleizucker**, $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3aq$, essigsaures Bleioxyd, kommt am häufigsten weiss vor, oft gelblich, das sogenannte »Holzsaure Bleioxyd«, wenn nicht ganz reiner Holzessig angewendet worden, was für viele Verwendungen nichts schadet.

Derselbe soll sich in Wasser vollständig lösen. Wird die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, bis kein weisser Niederschlag mehr erfolgt, und filtrirt, so muss das Filtrat frei von Salzen sein. Dasselbe darf, etwas eingedampft und dann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, nicht blau werden, was Kupfer anzeigte. Wird die Lösung des Bleizucker mit

Schwefelwasserstoff versetzt und filtrirt, so darf das Filtrat beim Abdampfen gar keinen Rückstand lassen. Geschähe dies, so ist er näher zu prüfen. Erfolgt in dem wiedergelösten Rückstand eine Fällung durch kohlensaures Ammoniak, so ist die Beimengung ein Salz, das nicht zu den Alkalisalzen gehört. Erfolgt dadurch keine Fällung, so ist es ein Alkali- oder Magnesiasalz. Die etwas concentrirte Flüssigkeit, die von dem Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirt worden, darf, mit einem Tropfen Indigolösung erwärmt, die Farbe derselben nicht zerstören, andernfalls enthielt der Bleizucker salpetersaures Salz.

VIII. **Das basisch essigsaure Bleioxyd**, $(C_2H_3O_2)(OH)Pb, 2PbO$, der Bleiessig, ist nicht im Handel. Seine Verunreinigungen, wenn nicht absichtlich noch Anderes zugesetzt worden, was selten sein möchte, sind die des Bleizuckers und der Bleiglätte, die zu seiner Darstellung dienten.

IX. **Chromsaures Bleioxyd**, siehe bei Chromverbindungen Capitel X.

Erkennungsmittel der Bleiverbindungen. Die unlöslichen Bleiverbindungen mit Säuren oder die löslichen mit Wasser in Lösung gebracht zeichnen sich aus durch die schwarzbraune Fällung, die Schwefelwasserstoff, und durch die weisse, welche Schwefelsäure darin hervorbringt.

Die Bestimmung und Trennung des Bleis von andern Körpern siehe unten B. dieses Capitels.

§ 66. Das Wismuth und seine Verbindungen.

I. **Das metallische Wismuth** enthält häufig Arsen, Eisen, Blei, Nickel, Kupfer.

Die Nachweisung dieser Beimengungen geschieht auf folgende Weise:

Lösen in Salpetersäure, Verdünnen der Lösung mit Wasser, wodurch der grösste Theil des Wismuth als basisch salpetersaures Oxyd gefällt wird, und

1) Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung: Fällung — Arsen, Blei, Kupfer, Wismuth.

2) Digeriren des durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlags mit Schwefelammonium: Lösung, Zusatz von etwas Salzsäure eine gelbe Fällung hervorbringend — Arsen.

3) Versetzen des Filtrats nach dem Abscheiden des durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlags mit Schwefelammonium: Niederschlag — Eisen, Nickel (näher zu untersuchen).

4) Versetzen der salpetersauren Lösung mit Schwefelsäure: weisse Fällung — Bleioxyd.

5) Versetzen der salpetersauren Lösung mit überschüssigem Ammoniak: blaue Lösung — Kupferoyd.

II. **Wismuthoxyd**, Bi_2O_3, ein blassgelbes, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver, in den stärkeren Mineralsäuren vollkommen löslich, die Lösung darf durch Schwefelsäure nicht getrübt werden (Bleioxyd). Wasser derselben zugesetzt muss einen schön weissen Körper fällen, die davon abgegossene Flüssigkeit darf durch Blutlaugensalzlösung nicht blau (Eisen) und nicht braun (Kupfer) gefällt werden, siehe übrigens oben 1. Verunreinigungen des Wismuths.

III. **Basisch salpetersaures Wismuthoxyd**, $BiNO_4 + aq$, Perlweiss, Schminkweiss, muss schön weiss sein, beim Erhitzen entwickeln sich röthliche Dämpfe von salpetriger Säure; das Pulver wird gelb, darf aber nicht schwarz werden. Löst sich nicht in Wasser, aber in Salpetersäure und Salzsäure (ohne Brausen, was kohlensaures Wismuthoxyd oder eine andere kohlensaure Verbindung anzeigen würde) auf. Die salzsaure Lösung, mit Wasser verdünnt und vom Niederschlag von basischem Wismuthchlorür abfiltrirt, darf bei Zusatz von Blutlaugensalzlösung nicht blau werden (Eisen), Chlorbaryumlösung darf keinen Niederschlag darin hervorbringen (Schwefelsäure), und Schwefelsäure ebenfalls nicht (Blei). Die Lösung des Perlweiss in Salpetersäure darf durch salpetersaure Silberlösung nicht getrübt werden (Salzsäure).

Erkennungsmittel der Wismuthverbindungen. Alle Wismuthverbindungen liefern auf Kohle vor dem Löthrohr mit Soda erhitzt spröde Metallkörner und gleichzeitig einen dunkelgelben Beschlag. Das Metall giebt sich ferner leicht daran zu erkennen, dass die meisten Lösungen seiner Salze durch Zusatz von Wasser eine weisse Trübung zeigen.

Die Bestimmung und Trennung des Wismuths von andern Körpern siehe unten B. in diesem Capitel.

§ 67. Cadmiumverbindungen.

Es kommen zu technischem Gebrauche vor:

I. **Bromcadmium**, $CdBr_2 + 4aq$, zu photographischen Zwecken.

II. **Das gelbe Schwefelcadmium**, CdS, als Malerfarbe.

Die wichtigste Verunreinigung des erstern ist wohl das Zink. Die Lösung desselben in Wasser und etwas Salzsäure muss durch Schwefelwasserstoff einen rein und tiefgelben Niederschlag hervorbringen und in der davon abfiltrirten Lösung darf sich durch Schwefelammonium nichts mehr fällen lassen. Das gelbe Schwefelcadmium kann mit Schwefelarsen verfälscht vorkommen. Dies wird durch Schwefelammonium aus demselben ausgezogen und kann aus dieser Lösung durch Salzsäure als gelber Niederschlag abgeschieden werden. Zinnsulfid, möglicherweise in betrügerischer Absicht beigemengt, wird auf gleiche Weise entdeckt. Schwefelarsen lässt sieh überdies durch Erhitzen in einer Glasröhre, wodurch

es verflüchtigt wird, nachweisen, auch durch den Knoblauchgeruch auf glühender Kohle.

Erkannt werden Cadmiumverbindungen an dem durch Schwefelwasserstoff in ihren sauren Lösungen entstehenden gelben, durch Erhitzung sich nur sehr schwer verflüchtigenden und in Schwefelammonium unlöslichen Niederschlag.

§ 68. Quecksilber und seine Verbindungen.

I. **Metallisches Quecksilber.** Beimengungen anderer Metalle (Kupfer, Zink, Eisen und namentlich Blei) sind nicht selten. Das Quecksilber läuft, wenn es derartige Verunreinigungen enthält, leicht an, und lässt beim Laufen eines Tropfens über Papier einen Schweif. Die beigemengten Metalle lassen sich in dem Quecksilber und seinen Verbindungen leicht nachweisen durch Erhitzen in einem Porzellantiegel, wodurch das Quecksilber und die meisten seiner Verbindungen sich verflüchtigen, die andern, näher zu untersuchenden, Verbindungen zurücklassend. Durch Schütteln des Quecksilbers mit einer verdünnten Chromsäure- oder Eisenchloridlösung wird dasselbe von den beigemengten fremden Metallen vollständig befreit.

II. **Zinnober,** Hg S (Schwefelquecksilber), findet sich im Handel *a*) in ganzen Stücken von krystallinischem Gefüge, welche selten verunreinigt sind; *b*) als pulverige Masse, die oft absichtliche Beimengungen enthält, aber auch von der Darstellung (namentlich auf nassem Wege) abhängige Verunreinigungen mit sich führen kann.

Viele, namentlich die in betrügerischer Absicht zugefügten Beimengungen von Eisenoxyd, Ziegelmehl, Mennige, chromsaurem Bleioxyd bleiben zurück, wenn eine Probe des Zinnobers in einem Glaskölbchen erhitzt wird, wodurch es sich verflüchtigt. Drachenblut wird erkannt, wenn man ihn mit Weingeisst übergiesst und erwärmt, wobei dieser sich roth färbt. Auch giebt es in diesem Falle beim Erhitzen einen brenzlichen Geruch.

Salmiak, der oft in betrügerischer Absicht zugesetzt werden soll, lässt sich finden durch Behandeln mit warmem Wasser, das ihn aufnimmt und mit Aetzkali oder Natron versetzt und etwas erwärmt Ammoniakdämpfe ausstösst.

Der auf nassem Wege dargestellte Zinnober kann etwas metallisches Quecksilber, oder von der Operation dies zu entfernen herrührend, salpetersaures Quecksilberoxyd enthalten.

Reiner Zinnober wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, enthält er aber metallisches Quecksilber, so wird in der von dem Zinnoberpulver abgegossenen sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ein braunschwarzer Niederschlag hervorgebracht. Wenn er salpetersaures Quecksilberoxyd enthält, so wird er mit einer Lösung von Schwefel-

leber (Schwefelkalium oder Schwefelnatrium) kalt übergossen dunkler. Wird derselbe mit Aetznatronlösung gekocht und die Lösung mit Salzsäure etwas sauer gemacht, sodann Schwefelwasserstoff zugesetzt, und erfolgt dadurch ein gelber, in Schwefelwasserstoffammoniak wieder löslicher Niederschlag, so enthielt der Zinnober Schwefelarsen.

Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. oxydirt den Zinnober bei 120° im zugeschmolzenen Rohre binnen 2 Stunden. Am schnellsten wird derselbe durch Bromsalzsäure in lösliches schwefelsaures Quecksilberoxyd übergeführt.

Seine Unterscheidung von andern Farben siehe Capitel XVIII., Farben.

III. **Chlorquecksilber**, $HgCl_2$ (Doppeltchlorquecksilber, Quecksilberchlorid, Quecksilbersublimat). (Das Quecksilberchlorür hat keine technischen Verwendungen.)

Dasselbe soll schön weiss sein, sich in 2 Theilen kochendem, und in der 16—20fachen Menge kaltem Wasser lösen, auch in Alkohol und Aether löslich sein. In der Hitze muss es sich vollständig verflüchtigen lassen. Durch einen Tropfen Zinnchlorür soll die Lösung desselben, auch bei ausserordentlich grosser Verdünnung, noch einen grauschwarzen pulverigen Niederschlag geben.

IV. **Iodquecksilber**, HgI_2, Quecksilberiodid. Ein prachtvoll rothes Pulver, das in Wasser beinahe unlöslich ist, und an kochendes Wasser wenig abgeben soll. In heissem Weingeist soll es sich lösen (Zinnober nicht). Es soll sich in der Hitze vollkommen verflüchtigen, wobei die Farbe in Gelb übergeht. Iodkalium löst es mit der grössten Leichtigkeit. Die Lösung wird durch Zusatz von Aetzkali oder Natron nicht getrübt.

V. **Salpetersaures Quecksilberoxydul**, $(Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$ (Sécrétage oder Beize der Hutmacher). Es wird bei Zusatz von viel Wasser in ein unlösliches basisches Salz und ein lösliches saures verwandelt. In Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt worden, ist es löslich. Kochsalzlösung in hinreichender Menge zugesetzt muss alles Quecksilber daraus fällen, so dass Aetznatron in der abfiltrirten Lösung keine Fällung hervorbringt. Aetzammoniak muss einen schwarzen Niederschlag darin erzeugen, nicht einen zuletzt weiss werdenden. Treffen die beiden letzten Reactionen nicht zu, so ist Quecksilberoxydsalz darin enthalten.

VI. **Salpetersaures Quecksilberoxyd**, $(Hg(NO_3)_2)H_2O$, (im »Quikwasser«) ebenfalls farblos und flüchtig, wird durch Wasser in ein gelbes basisches Salz, das niederfällt, und in ein gelöstes saures zerlegt. Löst sich in verdünnter Salpetersäure vollständig. Kochsalzlösung darf keinen Niederschlag in seiner Lösung erzeugen (Quecksilberoxydul), auch muss Aetzammoniak die Lösung weiss fällen; wird es dadurch schwarz niedergeschlagen, so verräth dies auch Oxydulsalz.

VII. **Knallsaures Quecksilberoxyd**, $C_2N_2O_2Hg$. Knallquecksilber

kommt wegen seiner Gefährlichkeit nicht im Handel vor, und wird aus dem gleichen Grunde wohl nie absichtlich verfälscht werden.

Erkennungsmittel der Quecksilberverbindungen. Alle Quecksilberverbindungen, mit etwas feuchter Soda zusammen gerieben und in einem Glasröhrchen über der Lampe erhitzt, liefern am kalten Theile der Röhre metallisches Quecksilber in kleinen Tröpfchen. Silber, Kupfer, Zink, Eisen und einige andere Metalle schlagen Quecksilber aus seinen Lösungen nieder. Kupfer wird von einer grauen oder schwarzen Schicht überdeckt, die durch Reiben glänzend wird und beim Erhitzen verschwindet. Erhitzt man eine schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit, die nur einige Milligramm Quecksilber enthält, längere Zeit mit einem schmalen Silber-oder Kupferplättchen, so schlägt sich das Quecksilber auf demselben nieder. Werden darauf die Plättchen mit Wasser und Alkohol abgewaschen und zwischen Papier getrocknet und hierauf in einem in eine Spitze ausgezogenen Glasröhrchen erhitzt, so erhält man einen deutlichen Beschlag von metallischem Quecksilber, welches dann noch durch eine Spur Ioddampf in rothes Iodquecksilber übergeführt werden kann. Fast alle Quecksilberverbindungen liefern bei der Behandlung mit Zinnchlorür, unterphosphorige, phosphorige oder schweflige Säure durch Reduction metallisches Quecksilber.

Zur Unterscheidung der Quecksilberoxydul- und Oxydverbindungen möge folgendes Schema der Reactionen dienen.

	Oxydulverbindungen	Oxydverbindungen
$NaOH$	schwarzes Hg_2O	gelbes HgO hydrat
NH_3	schwarze Amidverbindung	weisse Amidverbindung
$K_2Cr_2O_7$	rothgelbes Quecksilberoxydulchromat	gelbrothes Quecksilberoxydchromat
HCl	weisses Quecksilberchlorür	keine Fällung
KI	grünlichgelbes Quecksilberiodür, ein Ueberschuss von KI bildet lösliches Kaliumquecksilberiodid und metallisches Hg.	rothes Quecksilberiodid, im Ueberschuss des Fällungsmittels unter Bildung von Kaliumquecksilberiodid auflöslich.

§ 69. Silber und seine Verbindungen.

I. **Das metallische Silber.** Des Silbers wesentlichste und häufigste Verunreinigung ist das Kupfer. Durch Lösen in Salpetersäure und Uebersättigen der Lösung mit Aetzammoniak wird das Kupfer angezeigt, da es der Lösung eine blaue Färbung ertheilt. (Empirische Unterscheidung von silberähnlichen Legirungen siehe bei Erkennungsmitteln.)

II. **Schwefelsilber,** Ag_2S. Durch Zusammenschmelzen von Silber mit Schwefel (oft Blei und Kupfer) wird das sogenannte Niello erhalten. Dasselbe stösst, an der Luft erhitzt, Dämpfe von schwefliger Säure aus. Die rückständige Masse ist in Salpetersäure zu lösen, die Metalle darin aufzusuchen und zu bestimmen, wie in Capitel III. angegeben.

III. **Salpetersaures Silberoxyd,** $AgNO_3$. Das feste geschmolzene, der Höllenstein, soll weiss und in Wasser vollkommen löslich sein: ein äusserlich geschwärztes Präparat ist deshalb noch nicht zu verwerfen, weil das Salz durch Lichteinfluss leicht sich schwärzt. Das Gleiche gilt für die Krystalle. Beide sollen sich vollkommen in reinem Wasser lösen. Die Lösungen desselben werden durch Lichteinfluss schwarz. Mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzt darf die Lösung nicht blau erscheinen (Kupfer). Wird die Lösung, mit reiner Salzsäure versetzt, erwärmt, das Klare von dem Niederschlage abgegossen und verdampft, so darf kein salziger Rückstand bleiben (Salpeter, der zuweilen als Verfälschung desselben dient).

IV. **Zur Versilberung** dienen sowohl feste, als flüssige Präparate. Erstere enthalten Chlorsilber, letztere sind Lösungen von Silbersalzen in *a*) Gemengen von Kochsalz und Weinstein, *b*) in unterschwefligsaurem Natron (oft mit Weingeist und Gallussäure versetzt), *c*) in Cyankaliumlösung, oder *d*) in Blutlaugensalzlösung. Die beiden letzteren sind für die galvanische Versilberung die gebräuchlichsten. Man erfährt den Silbergehalt dieser sämmtlichen Mittel durch Abdampfen einer abgewogenen Menge Flüssigkeit auf dem Wasserbade und Abwägen des Rückstandes, sodann Mengen desselben mit der etwa doppelten Menge gepulverten Salmiaks und Erhitzen, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln, wiederholtes Uebergiessen, Erwärmen des Rückstandes mit wässrigem Ammoniak, bis die dadurch erfolgte Lösung beim Zusatz von Salzsäure nicht mehr getrübt wird, Kochen der Lösung mit Aetzlauge und Zucker, wobei sie ein zuerst schwarzes, dann zusammenballendes Pulver von metallischem Silber ausscheidet, das mit destillirtem Wasser öfter ausgekocht, auf einem Filter gesammelt, geglüht und gewogen wird.

Da jedoch der in Ammoniak unlösliche Rückstand noch etwas Silber als Schwefelsilber, welches im wässrigen Ammoniak unlöslich ist, enthalten könnte (was besonders bei Gegenwart von unterschwefligsauren Salzen der Fall sein kann), so muss dieser Rückstand, nachdem er auf einem Eisenblech bei schwacher Rothglühhitze abgeröstet wurde, mit dem

vierfachen Gewicht eines Gemisches von gleichen Theilen trocknen Salpeters, kohlensauren Natrons und Kochsalzes gut gemengt in einem kleinen hessischen Tiegel geschmolzen werden. Hierbei wird das Silber, im Falle solches noch im Rückstande vorhanden war, als Silberkorn erhalten.

Um das Abdampfen der silberhaltigen Flüssigkeit zu umgehen, kann noch auf folgende Art verfahren werden:

Die klare (oder auch trübe) Flüssigkeit wird mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelnatrium versetzt und zum Kochen erhitzt. Hierbei verwandelt sich alles Silber in Schwefelsilber, welches ganz unlöslich ist. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser aus, trocknet das Filtrum mit seinem Inhalt, röstet alles auf einem Eisenblech, und schmilzt endlich das geröstete Pulver unter Zusatz von Salpeter, kohlensaurem Natron und Kochsalz oder Borax in einem Thontiegel bei starker Rothglühhitze. Alles Silber wird als metallisches Silberkorn abgeschieden, während die etwa beigemengten unedlen Metalle in die Schlacke übergehen.

Erkennungsmittel der Silberverbindungen. Die Silberverbindungen liefern alle, mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr geschmolzen, weisse metallische Flitter und keinen Beschlag. Die gelösten Silbersalze werden durch Salzsäure in weissen käsigen Flocken gefällt, durch Lichteinfluss wird der Niederschlag blau bis schwarz; der frische Niederschlag ist in Ammoniak löslich.

Empirische Mittel der Praktiker zur Unterscheidung echten Silbers von silberähnlichen Gemischen. Eine von *Runge* angegebene Probe auf Silber besteht darin: Man mache sich eine Mischung aus doppelt chromsaurem Kali mit verdünnter Schwefelsäure (8 Wasser auf 1 engl. Schwefelsäure mit $^3/_4$ chromsaurem Kali). Das zu untersuchende Metall tauche man in diese Flüssigkeit; wird das Metallstück roth, so ist es Silber, und zwar um so silberreicher, je stärker die Röthung ist.

Rössler giebt an, man solle das Metallstück auf dem Probirstein (einem schwarzen Kieselschiefer) stark abreiben, so dass man einen etwa linienbreiten Strich erhalte, dann den Strich mit Salpetersäure benetzen, wodurch er verschwindet. Der nassen Stelle führt man an einem Glasstäbchen ein wenig Salzsäure zu. Erfolgt dadurch käsige Trübung, oder bei ganz schwachen Versilberungen oder armen Legirungen nur ein ölartiger Schimmer der Oberfläche der Flüssigkeit, so ist man der Gegenwart des Silbers (da Blei eine ganz andere, leicht unterscheidbare, bei Verdünnung mit einem Tropfen Wasser verschwindende Trübung erzeugt) ganz gewiss. Noch zweilöthiges Silber giebt auf's deutlichste die genannte Reaction mit Salzsäure. Dies Verfahren, das nicht schwerer ist, als das gewöhnliche der Silberarbeiter, die mit Strichen von 16 Pro-

birnadeln von verschiedener Löthigkeit die auf dem Stein erhaltene Farbe vergleichen, giebt wohl schärfere Resultate, als dies längst bekannte.

Die Trennung und Bestimmung des Silbers siehe B. dieses Capitels.

B. Trennung und Bestimmung der Oxyde der Kupfersilbergruppe von einander und von andern Basen.

§ 70. Die Oxyde der Kupfersilbergruppe sind charakterisirt besonders dadurch, dass sie 1) aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden; 2) dass die Schwefelmetalle in Schwefelalkalien (am besten nimmt man Schwefelammonium) unlöslich sind. Durch die erstere Eigenschaft unterscheiden sie sich und lassen sie sich trennen von den Oxyden der vorangegangenen Gruppen, durch das zweite Verhalten werden sie von den Oxyden der nachfolgenden Gruppen geschieden.

Die Scheidung dieser beiden Gruppen, der Kupfersilber- und der Goldzinngruppe von den in den vorangegangenen Capiteln behandelten Gruppen wird in folgender Weise ausgeführt. Man säuert die Lösung etwas mit Salzsäure an, oder, wenn diese einen Niederschlag hervorbringt, mit Salpetersäure, und verdünnt die Lösung. In dieselbe wird nun ein Strom Schwefelwasserstoff geleitet. Es muss hier bemerkt werden, dass in dem Falle, wenn Zinkoxyd und zugleich Arsensäure in der der Untersuchung unterliegenden Verbindung sich befindet, etwas von dem ersteren mit in den Niederschlag eingeht. Der Niederschlag wird auf einem Filtrum gesammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, sodann mit einer Lösung von Schwefelwasserstoffschwefelammonium (wenn Kupfer, aber kein Quecksilber vorhanden ist, so geschieht die Auflösung besser mit Schwefelkalium als mit Schwefelammonium, da Schwefelammonium etwas Kupfer löst, während aber Schwefelquecksilber durch Schwefelkalium gelöst wird) übergossen und damit längere Zeit digerirt, sodann filtrirt und mit Schwefelammonium nachgewaschen. Das Ungelöste enthält die Schwefelverbindungen der Metalle der Kupfersilbergruppe. Soll Kupfer von Zink durch Schwefelwasserstoff getrennt werden, so enthält das Schwefelkupfer immer kleine Mengen Schwefelzink. Man verhindert dieses jedoch, wenn der Niederschlag von Schwefelkupfer auf dem Filter warm mit schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure von 1,05 spec. Gew. und nachher mit reinem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen wird.

Einige Metalle der Kupfersilbergruppe zeigen ausser den genannten gemeinschaftlichen Charakteren noch ein specielles Verhalten, durch welches sie sich von allen andern Metallen unterscheiden, so

dass es oft vorzuziehen ist, man scheide sie auf Grundlage der letztern aus den Verbindungen oder Mischungen mit andern Metallen oder deren Oxyden, als dass man sie zuerst gemeinschaftlich mit allen andern der Gruppe von jenen der übrigen Gruppen trennt und die Scheidung des Einzelnen nachher vornimmt.

Es kommen solche Eigenschaften zu: 1) dem Silber, dessen Salze durch Chlorwasserstoff aus saurer Lösung vollständig gefällt werden;

2) dem Blei, dessen Salze durch Schwefelsäure aus ihren Lösungen vollständig gefällt werden können;

3) dem Quecksilber, welches selber wie alle seine Salze, deren Säure oder nicht metallische Elemente flüchtig sind, sich verflüchtigen lässt.

§ 71. Trennung und Bestimmung des Silbers.

a) Durch Titrirverfahren, nasse Silberprobe.

Das Verfahren, den Silbergehalt von Legirungen auf nassem Wege zu prüfen, wie es von *Gay Lussac* erfunden worden, kann modificirt werden einerseits für die Zwecke eines chemischen Laboratoriums, anderseits für diejenigen von metallurgischen Anstalten, in welchen sehr häufige Bestimmungen auf die möglichst kurze und exacte Weise vorzunehmen sind.

Im erstern Falle entfernt man sich so wenig als möglich von den Einrichtungen, die zu jeder Titriranalyse nöthig sind; im letztern Falle sind die Apparate etwas complicirter und die Probeflüssigkeiten mehr auf die Zwecke des Praktikers eingerichtet, als nach theoretischen Regeln zusammengesetzt.

Die nasse Silberprobe ist gerade das Umgekehrte von der Chlorbestimmung auf dem Wege der Titrirmethode.

Das Aequivalent des Silbers ist 107,97 und in runder Zahl 108, das Aeq. des Chlornatrium = 58,46. Ein Aeq. Silber in Lösung bedarf gerade 1 Aeq. Kochsalz zur vollständigen Ausfällung des Silbers und Verwandlung desselben in Chlorsilber.

Die oben Capitel II. angegebenen Zehntelnormallösungen enthalten Kochsalz und Silber in dem genannten Verhältniss. Um den Silbergehalt in Procenten ausgedrückt direct durch die Analyse zu erhalten, muss man eine Menge desselben nehmen, die durch 100 C. C. Zehntelnormalkochsalzlösung völlig ausgefällt werden kann. Dies ist 1,08 Gramm. Ein Stück Feinsilber von diesem Gewicht wird gerade 100 C.C. Kochsalzlösung brauchen, legirtes im Verhältniss der Procentgehalte weniger. Handelt es sich um Silberbestimmung in einer Lösung oder in einer festen Verbindung, die nicht gerade in obiger Gewichtsmenge genommen worden, so ist die Anzahl C. C. Kochsalzlösung mit 0,0108 zu multipliciren, um den Silbergehalt zu erfahren.

Die Ausführung des Verfahrens erfolgt in der Weise, dass das ge-

wogene Metall in einer Kochflasche mit reiner Salpetersäure und etwas Wasser übergossen, mit einem Uhrglase bedeckt an einen warmen Ort, z. B. ein Sandbad, gestellt wird, bis die Auflösung vollständig erfolgt ist. Von andern Metallen stört keines die Reaction, als Zinn, Wismuth und Quecksilber, siehe unten. Das Salpetergas bläst man mit einer Glasröhre heraus. Die Lösung bringt man unter eine mit zehntelnormaler Kochsalzlösung gefüllte 100 C.C. fassende Quetschhahnbürette. Die Flüssigkeit soll noch warm und sauer sein. Anfangs lässt man das Kochsalz in einem Strahl einlaufen; sobald man sich dem Aufhören der Trübung durch Kochsalzzufluss nähert, wird die Flüssigkeit etwas erwärmt und tropfenweise von der Normalflüssigkeit zugesetzt, zugleich immer geschüttelt, weil dies das Zusammenballen des Chlorsilbers sehr fördert. Es ist nöthig, dass man genau beachtet, wann die Trübung aufhört. Den letzten Tropfen, der keine Trübung mehr hervorbrachte, zieht man ab. Zu dem Ende muss man aber beobachtet haben, den wievielten Theil eines C.C. er misst. Handelt es sich nur um genaueres Ermitteln des Silbergehaltes einer Legirung, deren Zusammensetzung man ungefähr kennt, so setzt man auf einmal von der zehntelnormalen Lösung soviel C.C. zu, dass dadurch das Silber bis auf etwa 2 Proc. ausgefällt wird. Den Rest titrirt man mittelst einer kleinen Bürette und hundertnormaler, d. h. zehnfach verdünnter Kochsalzlösung aus.

Will man noch rascher zu Wege gehen, so giebt man ein abgemessenes Volumen $^1/_{10}$ Normalkochsalzlösung, das mit einigen Tropfen einer Lösung von einfachchromsaurem Kali versetzt ist, in ein Becherglas, und titrirt aus einer Bürette mit der zu untersuchenden Silberlösung, bis eben das Entstehen der röthlichen Nüance die Bildung von chromsaurem Silberoxyd, folglich die Bindung alles Chlors der vorgelegten Normalkochsalzlösung, anzeigt. Setzt man übrigens zur vorgeschlagenen Silberlösung sogleich einen Ueberschuss der $^1/_{10}$ Normalkochsalzlösung, und misst man den Ueberschuss mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung zurück, so erreicht man denselben Zweck.

1 C.C. $^1/_{10}$ Kochsalzlösung = 0,0107 Grm. Ag
= 0,0169 - $AgNO_3$.

Um sehr kleine Mengen von Silber zu bestimmen, kann man auch mit $^1/_{10}$ Normaliodlösung operiren, nur muss die Flüssigkeit neutral reagiren. Durch Zusatz von gefälltem Calciumcarbonat erreicht man vollständige Neutralisation. Zum gelösten Silber setzt man nun Stärke zu und lässt $^1/_{10}$, selbst $^1/_{100}$ Normaliodlösung fliessen, das Silber wird als Silberiodid und Silberiodat gefällt. Das Ende der Reaction wird durch Bläuung (Iodstärkebildung) der Flüssigkeit angezeigt.

1 C.C. $^1/_{10}$ Normaliodlösung = 0,0107 Grm. Ag.

In Münzlaboratorien, Controlbureaus, d. i. Silber-Probiranstalten, und überall da, wo es sich fast täglich um Bestimmung des Silbergehaltes von Legirungen handelt, kommt das Zuletzterwähnte: ganz genaues Aus-

titriren des annähernd bekannten Gehaltes einer Legirung an Silber sehr häufig vor. Die deshalb erforderte Schnelligkeit der Ausführung einer Analyse und die Sicherheit erfordern ein etwas abweichendes Verfahren. Man setzt nämlich zu jeder Probe ungefähr gleichviel Normallösung, dagegen nimmt man das Gewicht der Proben wechselnd nach dem Gehalt.

Eine andere Abweichung von dem beschriebenen für chemische Laboratorien geeigneten Verfahren ist die, dass die Kochsalzlösung nicht einen einem Zehnteläquivalent Chlornatrium entsprechenden Gehalt hat, sondern so normirt ist, dass 100 C.C., d. i. ein Deciliter derselben, gerade 1 Gramm Feinsilber entsprechen. Das Aeq. des Silbers ist 107,97. Setzt man also 107,97 : 58,46 = 100 : x, so erhält man 54,15 = x als die Menge Kochsalz, welche auf 10 Liter Flüssigkeit zu nehmen ist, und welche für 100 Proben von je 1 Gramm ausreicht. Nebst dieser Lösung hat man noch eine zehnfach verdünnte und eine Silberlösung nöthig, die 1 Gramm Feinsilber in 1 Liter Flüssigkeit enthält. Unten wird die Darstellung dieser Normallösungen angegeben werden.

Die Ausführung einer Silberprobe geschieht in folgender Weise:

Angenommen, es sei der Gehalt einer (französischen) Silbermünze zu bestimmen, welche gesetzlich wenigstens $^{897}/_{1000}$ Silber enthalten soll. Man vermuthet, sie enthalte nur $^{896}/_{1000}$; 1,116 Grm. Legirung von letzterm Gehalt würden 1 Grm. Silber enthalten (1000 : 896 = 1,116 : 1,00). Man wägt sehr genau 1,116 Grm. der Legirung ab, welche man in eine Flasche bringt (die mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen werden kann); man löst sie darin in 5 oder 6 Grm. reiner Salpetersäure (von 1,178 spec. Gew. = 22° Bé) auf und giesst dann in die Flasche 1 Deciliter Zehntelnormalsalzlösung. Es ist klar, dass, wenn die Legirung wirklich den Gehalt von $^{896}/_{1000}$ hat, wie wir vorausgesetzt haben, das Silber vollständig gefällt werden muss, und die Flüssigkeit keinen Ueberschuss von Kochsalz enthalten darf. Wenn der Gehalt grösser ist, bleibt noch Silber in der Flüssigkeit; wenn er geringer ist, wurde das Silber vollständig niedergeschlagen, aber die Flüssigkeit enthält überschüssiges Kochsalz. Um darüber Gewissheit zu bekommen, versieht man die Flasche mit ihrem Stöpsel und schüttelt sie stark, damit die Flüssigkeit klar wird. Nachdem letztere ganz klar geworden ist, giesst man 1 C.C. zehnfach verdünnte Salzlösung, d. h. hundertnormale, hinein, welche 1 Tausendtel Gramm Silber niederschlagen kann. Wenn Silber in der Flüssigkeit zurückbleibt, bildet sich eine sehr merkliche weisse Wolke. Man schüttelt die Flasche neuerdings, damit die Flüssigkeit wasserklar wird, und giesst dann einen zweiten C. C. zehnfach verdünnter Salzlösung hinein. Wenn ein Niederschlag entsteht, macht man die Flüssigkeit neuerdings durch Schütteln klar, giesst einen dritten C. C. genannter Salzlösung hinein, und so fort, bis sich die Flüssigkeit nicht mehr trübt. Angenommen, es hätten fünf nach einander zugesetzte C. C. zehnfach verdünnter Salzlösung Niederschläge hervorgebracht, aber der sechste C. C. die Durchsichtigkeit der

Flüssigkeit nicht verändert, so kann man daraus schliessen, dass nach der Fällung von 1 Grm. Feinsilber durch den Deciliter Normalsalzlösung die Flüssigkeit noch wenigstens vier Tausendtheile Silber enthielt. Da der fünfte C.C. zehnfach verdünnter Salzlösung eine Trübung hervorgebracht hat, während der sechste keine mehr gab, so ist klar, dass die Flüssigkeit nicht mehr als 5 Tausendtheile Silber enthielt, und indem man $4^1/_2$ Tausendtheile annimmt, ist man sicher, den Gehalt an Silber bis auf $^1/_2$ Tausendtheil genau zu haben. Der wirkliche Gehalt der Legirung ist also $896 + 4^1/_2$ d. h. $900^1/_2$ Tausendtheile.

Wenn der erste C.C. zehnfach verdünnter Salzlösung in der Silberauflösung, welche schon mit dem Deciliter Normalsalzlösung versetzt wurde, keinen neuen Niederschlag mehr hervorbringt, so ist klar, dass der Gehalt der Legirung nicht über $^{896}/_{1000}$ beträgt, und schon deshalb muss dieselbe verworfen werden. Will man ihren Inhalt genau haben, so muss man die zehnfach verdünnte Silberlösung zu Hülfe nehmen. Man beginnt damit, einen C.C. zehnfach verdünnter Silberlösung hineinzugiessen, der den C.C. zehnfach verdünnter Salzlösung, welchen man zugesetzt hatte, und den man neutralisiren muss, niederschlägt. Man macht die Flüssigkeit durch Schütteln klar, und setzt dann wieder 1 C.C. zehnfach verdünnter Silberlösung zu; wenn er eine Trübung hervorbringt, schüttelt man die Flasche neuerdings, und giesst in die klar gewordene Flüssigkeit einen zweiten C. C. zehnfach verdünnter Silberlösung. So fährt man fort, bis der Zusatz eines neuen C. C. zehnfach verdünnter Silberlösung die Flüssigkeit nicht mehr trübt. Angenommen, die drei ersten C. C. hätten Niederschläge gegeben und die Flüssigkeit sei beim Zusatz des vierten klar geblieben, so ist sehr wahrscheinlich, das der dritte C.C. nicht gänzlich zersetzt wurde: wir wollen annehmen, dass er nur zur Hälfte erforderlich war, also $2^1/_2$ C. C. zehnfach verdünnter Silberlösung hinreichten, um das Kochsalz zu zersetzen, welches nach dem Zusatz des Zehntelliter Normalsalzlösung zurückgeblieben war. Man muss also $2^1/_2$ Tausendtheile von dem zu $^{896}/_{1000}$ angenommenen Gehalt unserer Legirung abziehen, diese Legirung hatte folglich einen Gehalt von $^{893,5}/_{1000}$.

Die Vorrichtungen, welche in der Münze zu Paris in Gebrauch sind und als sehr zweckmässig angesehen werden müssen, sind folgende.

Die Normalsalzlösung befindet sich in einem kupfernen Gefässe *V* (Fig. 57, S. 336), welches innen verzinnt ist. Dieses Gefäss ist vollkommen verschlossen, um jede Verdunstung zu verhüten, welche den Gehalt der Flüssigkeit verändern würde. Die Luft kann nur durch eine *Mariotte*sche Röhre *v v* zutreten. Dieses ziemlich hoch stehende Gefäss ist mit einer gekrümmten Röhre *c d e* versehen, an welcher ein Hahn *r* angebracht ist. Die Pipette *A*, welche bis zum Theilstrich genau 1 Deciliter Normalsalzlösung fasst, ist mit der Röhre *cd* durch eine Glasröhre *b c* verbunden, welche letztere ein Thermometer enthält. Das Metallstück, welche die Glasröhre *b c* mit der Pipette (Fig. 58, S. 336) vereinigt, hat zwei Hähne

r', r'', deren Zweck wir sogleich erklären werden. Der Probirer verschliesst das Ende a der Pipette mit dem Finger; er öffnet die Hähne r' und r''. Die Salzlösung läuft als dünner Strahl in die Pipette, ohne deren obere Röhre zu versperren, so dass die in der Pipette enthaltene Luft frei durch den Hahn r' und die kleine Tubulatur an dessen Ende austreten kann. Wenn die Pipette ein wenig über den Strich α gefüllt ist, schliesst der Probirer die Hähne r' und r''.

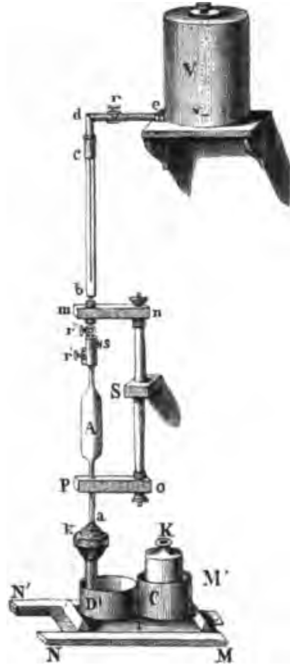


Fig. 57.

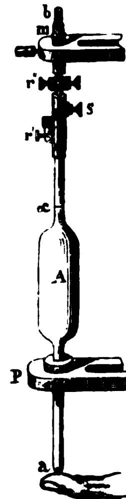


Fig. 58.

Die Flasche, welche die salpetersaure Auflösung der Legirung enthält, stellt man in das Fach C eines Trägers I (Fig. 57), welcher zwischen Leisten MN und $M'N'$ verschiebbar ist. Auf diesem Träger befindet sich ein Behälter D nebst Blechrohr mit trichterförmiger Mündung, welches oben mit einem kleinen Schwamm k versehen ist, der sich also an die untere Oeffnung a der Pipette bringen lässt. Der Probirer schiebt den Träger so, dass der Schwamm mit der Pipette in Berührung kommt, er öffnet mit Vorsicht den Hahn r' und lässt die Flüssigkeit langsam sinken, um sie am Niveau α aufzuhalten. Der letzte Tropfen bleibt an der Pipette hängen; man vernachlässigt ihn, weil die Pipette so kalibrirt ist, dass die in einem Strahl ausgelaufene Flüssigkeit genau ein Deciliter oder 100 C.C. einnimmt. Gewöhnlich macht man eine grosse An-

zahl von Proben miteinander; man hat dazu eine Reihe numerirter Flaschen, in deren jeder man 1,116 Gramm (falls man mit Münzen von obengenanntem Gehalte zu thun hat) Münzlegirung aufgelöst hat. Um die Auflösung zu beschleunigen, stellt man alle Flaschen auf einen Träger mit Fächern (Fig. 59); nachdem man in jede Flasche eine Legirung mit der geeigneten Menge Salpetersäure gebracht hat, taucht man den Träger in heisses Wasser. Wenn die Metalle aufgelöst sind, bläst man in jede Flasche, um die salpetrigen Dämpfe zu verjagen. Man giesst nun in jede Flasche den Deciliter Normalsalzlösung; hierauf stellt man sie in einen zweiten Träger mit cylindrischen Fächern (Fig. 60), welcher am Ende einer Stahlfeder *cd* aufgehängt ist und an seinem untern Theile durch eine Spiralfeder *ab* gehalten wird. Nachdem die Flaschen mit ihren eingeschmirgelten Stöpseln verschlossen sind, fasst der Probirer den Träger an dem Stiele *ef*, schüttelt ihn einige Minuten und versetzt dadurch die Flüssigkeiten in eine so heftige Bewegung, dass sie wasserklar werden. Dann bringt er alle Flaschen auf einen schwarzen Tisch mit numerirten Fächern; jede Flasche wird in das ihrer Nummer entsprechende Fach gestellt, die zehnfach verdünnte Salzlösung ist in einer Flasche enthalten (Fig 61), eine an ihrem unteren Ende ausgezogene Röhre mit einem Theilstriche, welcher 1 C.C. Rauminhalt entspricht, taucht in die zehnfach verdünnte Salzlösung. Der Probirer hält den Finger auf die obere Oeffnung der Röhre, zieht sie aus der Flasche und lässt die Flüssigkeit langsam aus der Röhre auslaufen, bis sie an dem Striche steht. Er bringt diesen C.C. in die erste Flasche und macht es ebenso mit allen andern. Er untersucht alsdann alle Flaschen nacheinander, und macht neben jeder Flasche, worin sich ein Niederschlag bildete, mit Kreide einen Strich auf den schwarzen Tisch. Er stellt alsdann neuerdings die Flaschen auf den Träger Fig. 60 und macht die Flüssigkeiten durch Schütteln klar. Er stellt die Flaschen wieder auf den Tisch und

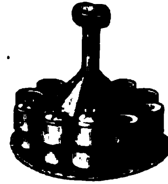


Fig. 59.

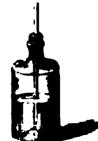


Fig. 61.

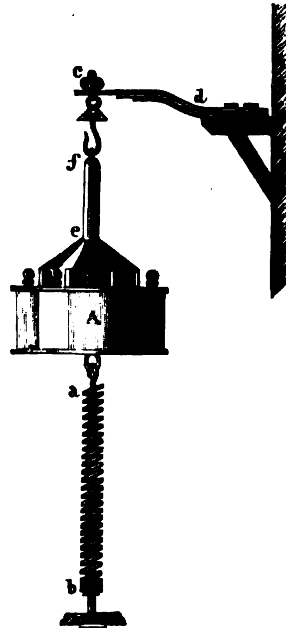


Fig. 60.

giebt neuerdings 1 C.C. zehnfach verdünnter Salzlösung in jede Flasche, worin vorher ein Niederschlag entstanden war. Die Flaschen, worin sich die Flüssigkeit nicht trübt, werden sogleich ausgeschlossen. Der Probirer zählt nun die Anzahl von Strichen, welche neben jeder Flasche mit Kreide gemacht wurden, welche Zahl diejenige der wirksam gewesenen C.C. zehnfach verdünnter Salzlösung repräsentirt, und für den letzten C.C., welcher wahrscheinlich nicht ganz zersetzt wurde, $^1/_2$ abziehend, hat man die Anzahl von Tausendtheilen, welche für jede Legirung zu dem angenommenen Gehalt von $\frac{896}{1000}$ addirt werden müssen.

In vielen Probirlaboratorien, in denen man auf nassem Wege operirt, hat man statt der *Gay Lussac*'schen Pipette die von *Stass* neuerdings ersonnene eingeführt: letztere beseitigt zugleich die Hähne und das umständliche Einstellen des Niveau, die allgemein angenommene Form ist durch Fig. 62 dargestellt. In dieser Form ist die Pipette an beiden Enden *a* und *b* ausgezogen. Das untere Ende hat eine Ausflussöffnung von 3—4 Millimeter Durchmesser, während das obere Ende eine viel engere Oeffnung besitzt. Es ist gut, wenn der Rauminhalt der Pipette nicht zu sehr von 100 C.C. abweicht. Die *Stass*'sche Pipette wird von unten gefüllt, die Füllung geschieht, indem die Pipette mittelst eines Gestelles fest aufgestellt ist, auf folgende Art. Man steckt auf das untere Ende der Pipette das Ende einer Kautschukröhre, welche andererseits mit dem die Chlornatriumlösung enthaltenden und gewöhnlich weit oberhalb der horizontalen Ebene, in welcher die obere Mündung der Pipette liegt, aufgestellten Gefässe in Verbindung steht. Zwischen der Pipette und dem Gefässe befindet sich ein Hahn. Indem nun die Kautschukröhre durch ihre Elasticität auf der Mündung *b* festsitzt, öffnet man diesen Hahn, worauf die Chlornatriumlösung allmählig in der Pipette aufsteigt. Wenn das Niveau derselben den oberen Hals der Pipette erreicht, lässt man sie langsamer zufliessen. Man lässt sie bis zur Mündung *a* steigen und hier ein wenig überfliessen, worauf der Hahn geschlossen wird. Die Pipette ist nun gänzlich gefüllt, da sogar ein kleiner Theil der Lösung wieder ausgetreten und sich in die zu diesem Zwecke bestimmten Schale *c* ergossen hat. Nach der Schliessung des Hahnes steht über der Mündung *a* ein mehr oder weniger convexer Meniscus der Flüssigkeit, den man mit Hülfe eines kleinen feuchten Schwammes, welcher ihn absorbirt, wegnehmen kann.

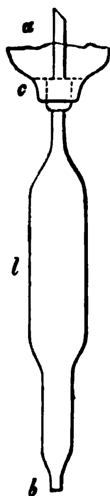


Fig. 62.

Um nun den Inhalt der Pipette ausfliessen zu lassen, verfährt man

folgendermassen: Man hält den Zeigefinger der linken Hand auf die Mündung *a*, während man mit der rechten Hand das Kautschukrohr von der Mündung *b* losmacht. Bei *b* bildet die Lösung nun eine nahezu ebene Fläche, und sie bleibt, so lange man die Oeffnung *a* mit dem Finger geschlossen erhält, in der Pipette stehen. Nachdem dies geschehen ist, nimmt man den Finger von der Oeffnung *a* weg, worauf die Lösung in die Flasche fliesst. Es kann vorkommen, dass, indem man die Kautschukröhre zu rasch von der Mündung *b* abzieht, gewissermassen eine saugende Wirkung stattfindet, wodurch veranlasst wird, dass durch die Oeffnung *b* eine mehr oder weniger grosse Luftblase in die Pipette eintritt und sich oben in derselben ablagert. In einem solchen Falle muss man das Kautschukrohr wieder mit der Pipette verbinden und wieder etwas Chlornatriumlösung in dieselbe eintreten lassen, so dass sie wieder ganz gefüllt wird. Die *Stass*'sche Pipette ist offenbar viel einfacher als die *Gay Lussac*'sche, und es lässt sich mit derselben besonders auch rascher arbeiten.

Die Normalsalzlösung wird bei der Temperatur von 15° Cels. bereitet, was durch Einstellen des Gefässes in kaltes oder laues Wasser geschieht. Da diese Auflösung sich durch die Wärme ausdehnt, so ist klar, dass ihr Gehalt dem Volum nach sich mit dem Temperaturwechsel ändern muss. Es ist daher unumgänglich nöthig, wenn die Temperatur der Auflösung nicht 15° Cels. ist, bei allen Proben eine Correction zu machen. Diese Correction findet man in folgender kleinen Tabelle angegeben, und man versäume nicht, das in der Röhre *c b* Fig. 62 eingeschlossene Thermometer zu beobachten, welches die Temperatur der Salzlösung anzeigt. Die Tabelle für die Schwankungen der gewöhnlichen Temperatur sind:

10°—12°	13°—14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°
+0,2	+0,1	richtig	—0,1	—0,2	—0,3	—0,5	—0,6	—0,8	—1,0

Diese Tabelle ist so zu verstehen, dass man dem in dem Versuche gefundenen Resultate so viele Tausendtheile zu- oder abzählen soll, als in der untern Zeile je nach der Temperatur, bei der der Versuch angestellt wurde, angegeben sind.

Diese Correctionen, welche immer einige Unsicherheit darbieten, lassen sich aber durch folgenden Kunstgriff umgehen, mittelst dessen man zu gleicher Zeit einer schlechten Bereitung der Normalsalzlösung Rechnung trägt. Man macht jeden Tag zu derselben Zeit, wo die Proben der Münzlegirungen angestellt werden, eine Probe mit 1 Gramm Feinsilber. Diese Probe giebt für jeden Tag den genauen Werth des Gehalts der Normalsalzlösung; alle gleichzeitig gemachten Proben können folglich nach dem Betrage der Abweichung dieses Gehaltes vom Normalgehalt corrigirt werden.

Gewöhnlich bereitet man eine grosse Menge Normalsalzlösung auf einmal und man benutzt hierzu das käufliche Kochsalz. Man löst z. B.

541,5 Gramm solchen Salzes in 4 Liter Wasser auf; man filtrirt die Flüssigkeit und setzt ihr die erforderliche Menge Wasser (bis zu 100 Liter, für ungefähr 1000 Proben ausreichend) zu, um die Normalsalzlösung zu erhalten, indem man das Salz hierbei als rein betrachtet. Man erhält so eine Auflösung, deren Gehalt sich dem richtigen wenigstens nähert. Man bestimmt nun den wahren Gehalt der Auflösung genau, indem man 1 Deciliter dieser Flüssigkeit in eine Auflösung von 1 Gramm reinen Silbers in Salpetersäure giesst. Man macht die Flüssigkeit durch Schütteln klar; dann bestimmt man mittelst einer zehnfach verdünnten Salzlösung oder der verdünnten Silberlösung genau die Anzahl von Tausendtheilen Silber oder Kochsalz, welche frei bleiben. Man erfährt so, welche Quantität Wasser oder Kochsalz man zusetzen muss, um den richtigen Gehalt der Normalsalzlösung herzustellen. Nach diesem Zusatze macht man eine neue Probe, und so fort, bis man sicher ist, dass die Flüssigkeit vom Normalgehalte nicht merklich abweicht.

Da das Kochsalz bei verschiedenen Temperaturen beinahe ganz die gleiche Löslichkeit in Wasser hat, hat man auch vorgeschlagen, es solle eine immer gesättigte Lösung vorräthig gehalten und diese durch Verdünnen in die Normallösung umgewandelt werden. 170 C.C. einer ganz gesättigten Lösung werden ziemlich genau 54,15 Gramm Kochsalz enthalten. 170 C.C. auf 10 Liter verdünnt stellen also die, wie angegeben noch zu controlirende und zu corrigirende Normallösung dar.

Um die zehnfach verdünnte Salzlösung zu bereiten, bringt man einen Deciliter Normalsalzlösung in eine Flasche, welche durch einen Markstrich an ihrem Halse 1 Liter Rauminhalt anzeigt, und füllt die Flasche mit Wasser bis zu diesem Striche voll.

Die zehnfach verdünnte Silberlösung wird dadurch bereitet, dass man 1 Gramm Feinsilber in 5 oder 6 Gramm Salpetersäure auflöst, und hierauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, bis sie genau 1 Liter einnimmt.

Es verdient noch angeführt zu werden, dass, wenn das zu probirende Silber Quecksilber enthält, die Probe auf nassem Wege leicht ungenaue Resultate giebt, weil das Quecksilber im Zustande von Chlorür niederfallen kann und daher einen Theil Kochsalz zersetzt. Wenn die Legirung eine etwas beträchtliche Menge Quecksilber enthält, wird man dies leicht gewahr, weil die Flüssigkeit durch Schütteln nicht klar wird und die erste Ablagerung sich am Lichte nicht schwärzt. Man kann jedoch den genauen Gehalt der Legirung auf nassem Wege erhalten, wenn man die Probe mit einer neuen Portion solchen Silbers wieder beginnt, nachdem man der salpetersauren Auflösung zuvor eine gewisse Menge essigsaures Natron ($^1/_2$ Gramm auf 5 Tausendtheile Quecksilber) zugesetzt hat, welches sich der Fällung des Quecksilbers widersetzt.

Enthält die Legirung Zinn, so löst man, anstatt mit Salpetersäure, mit Schwefelsäure. Bei Wismuthgehalt wird der Metalllösung etwas

Weinsäure zugesetzt, welche die Fällung von Chlorwismuth, nicht aber die des Chlorsilbers hindert.

Wenn das zu probirende Silber einige Tausendtheile Schwefelsilber enthält, so bleibt von diesem nach der Behandlung des Metalls mit Salpetersäure ein Theil unaufgelöst als schwarzes Pulver zurück; in diesem Falle versetzt man die Silberauflösung (nach *Gay Lussac*) mit 5 bis 6 C.C. concentrirter Salpetersäure: das Schwefelsilber löst sich dann augenblicklich auf; um aber vollkommen sicher zu sein, hält man die salpetersaure Auflösung kurze Zeit in ein kochendes Wasserbad.

Auch mit zehntelnormaler Rhodanammoniumlösung (siehe diese Seite 53) lässt sich nach *Volhard* der Silbergehalt mit grosser Genauigkeit ermitteln, und kann diese Methode als eine ganz vorzügliche empfohlen werden. Bei diesem Verfahren darf der Kupfergehalt der Legirung bis auf 70 % steigen, ohne dass die Genauigkeit der Silberbestimmung im Geringsten beeinträchtigt wird. Steigt derselbe noch höher, so wird die Erkennung der Endreaction durch die Bildung von schwarzem Kupferrhodanid erschwert, und man hilft sich in diesem Falle wie bei der *Gay Lussac*'schen Methode durch Zuwägen von so viel reinem Silber, dass die absolute Menge des Kupfers in dem Probegewichte (1 Grm.) sich bis auf mindestens 0,7 Grm. vermindert. Die mit dem Silber vorkommenden Metalle sind ohne Einfluss auf diese Methode, mit Ausnahme des Quecksilbers, was jedoch der Methode keinen Abbruch thut, da dasselbe stets leicht zu entfernen ist.

b) Ein wägendes Verfahren, üblich vorzugsweise in der hüttenmännischen Praxis, ist die Kupellation. Dieses Verfahren beruht ganz, wie die Kupellation der Goldlegirungen, darauf, dass das Kupfer und andere unedle Metalle der Legirung oder des Erzes mit geschmolzenem Blei und Luft in Berührung sich oxydiren und sich mit dem ebenfalls sich oxydirenden Blei in die Masse der Capelle (siehe Cap. I., S. 10, Apparate) ziehen, während die edlen Metalle ein Korn bilden, das nicht einsickert. Es muss sich der Bleizusatz nach dem Feingehalte richten, und dieser ist bei Legirungen deshalb zuerst ungefähr mittelst des Probirsteins und der Probirnadeln (siehe A. § 69 dieses Cap.) zu ermitteln. Im Ganzen bedarf es um so mehr Blei, je kupferreicher die Legirung ist; aber die Abnahme des zur Kupellation nothwendigen Blei's steht deshalb doch nicht im Verhältnisse zum geringern Kupfergehalt der zu prüfenden Legirungen. Die silberreichern nämlich erfordern ein grösseres Verhältniss von Blei zu Kupfer als die silberärmern, weil der grössere Silbergehalt das Kupfer gewissermassen vor der Oxydation und Verbindung mit Bleioxyd schützt.

Es sind folgende Verhältnisse als die zweckmässigsten erkannt worden.

Feingehalt in 1000stel		Feingehalt in Loth und Gran		Bleimenge
1000	—	16 L. 0 Gr.	—	0,3
950	—	15 - 3,6 -	—	3
900	—	14 - 7,2 -	—	7
800	—	12 - 14,4 -	—	10
700	—	11 - 3,6 -	—	12
600	—	9 - 10,8 -	—	14
500	—	8 - 0 -	—	16—17
400	—	6 - 7,2 -	—	16—17
300	—	4 - 14,4 -	—	16—17
200	—	3 - 3,6 -	—	16—17
100	—	1 - 10,8 -	—	16—17
1	—	0 - 0,228-	—	16—17

Die langsam getrocknete Capelle wird in der Muffel hellrothglühend gemacht, das meiste Blei, mit Zurückbehalten eines dünn ausgewalzten Stückes, in das man die Silberprobe wickelt, eingetragen und stark erhitzt, bis das Blei schmelzend raucht und sich dreht. Nun wird die Silberprobe zugesetzt, immer stark in Hitze erhalten, bis die schmelzende Masse stärkern Glanz zeigt. Ist das eingetreten, so wird die Capelle in den vordern weniger heissen Theil der Muffel gezogen und das »Blicken«, das plötzliche Hellglänzend- und Metallischwerden abgewartet. Hierbei darf kein Spratzen, d. h. eine baumartige Auswerfung von metallischem Silber aus dem Silberkorn stattfinden. Nach diesem lässt man möglichst langsam erkalten, nimmt das Korn von der Capelle, reinigt es mit einer Kratzbürste und wägt es ab. Ein kleiner Silberverlust durch Verdampfen und Einsickern in die Unterlage ist unvermeidlich; von grossem Einfluss auf die Silberausbeute ist auch die Temperatur; der Verlust nämlich bei hoher Hitze ist grösser.

§ 72. Trennung und Bestimmung des Bleis.

a) Gewichtsanalyse.

Die Lösung der Salze wird mit etwas verdünnter reiner Schwefelsäure versetzt, bis ein kleiner Ueberschuss derselben vorhanden ist, dann das halbe Volum Weingeist zugegeben und nach mehrstündigem Stehenlassen, wenn der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, filtrirt. Letzterer wird mit verdünntem Weingeiste ausgewaschen, getrocknet und nach dem Abnehmen vom Filter in einem Porzellantiegel unter Hinzufügen der auf dem Platindeckel nach dem Verbrennen gebliebenen Filterasche gelinde geglüht. Der Niederschlag enthält 73,56 % Bleioxyd.

Sind in der Lösung Baryt, Strontian oder Kalksalze vorhanden gewesen, so lässt sich die Fällung und Trennung des Bleis mit Schwefelsäure nicht ausführen. In diesem Falle wird das Blei durch Schwefel-

wasserstoff aus saurer Lösung als Schwefelblei gefällt, filtrirt und nach dem Trocknen mit Schwefel gemengt, im Wasserstoffstrome geglüht und als solches gewogen. Auch durch Auflösen des gefällten Schwefelbleis in conc. Salpetersäure, Abdampfen der Lösung mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure und Erhitzen, bis der grösste Theil der freien Schwefelsäure verdampft ist, lässt sich das Blei als schwefelsaures Salz erhalten und wie oben bestimmen.

b) Titrirverfahren. Ein sehr einfaches und bei einiger Sorgfalt für technische Bestimmungen hinlänglich genaues Verfahren ist folgendes. Dasselbe setzt voraus, dass sich in der Lösung nicht Oxyde befinden, die durch Kleesäure gefällt werden. Man bringt die Lösung in ein Kochglas, das etwa 300 C.C. fasst und mit einer Marke für dies Maass versehen ist. Man fällt durch Normalkleesäure, die man aus der Bürette zulaufen lässt, aus der vorher mit einem Tropfen Lacmustinctur versetzten Lösung das Blei, indem man so lange Säure zulaufen lässt, bis keine Trübung mehr erfolgt. Dann fügt man etwas Ammoniak bis zur Blaufärbung des Lacmus hinzu und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Nach einiger Zeit hat sich das kleesaure Bleioxyd ziemlich abgesetzt, und man kann etwa 100 C.C. klare Flüssigkeit mit einer Pipette herausheben und in diesen die Kleesäure (d. h. die nicht an Bleioxyd gebundene) durch Chamäleon bestimmen. Vorher ist geprüft, wie sich die gebrauchte Chamäleonlösung zu der Normalkleesäure verhält. Es seien z. B. 9,5 C.C. erstrer gleich 3 C.C. der letztern. Man reducirt die gebrauchten C.C. Chamäleon auf Normalkleesäure; hat man z. B. für die 100 C.C. abgehobener Flüssigkeit 11 C.C. Chamäleon bis zum Nichtentfärbtwerden des letztern gebraucht, so entspricht dies $\frac{3,11}{9,5} \cdot 3,47$ C.C. Normalkleesäure und in den 300 C.C. Flüssigkeit 10,41 C.C. Normalkleesäure. Man habe aber im Ganzen 24 C.C. zugesetzt. Die an das Blei gebundene beträgt also 13,59; jeder C.C. Kleesäure entspricht aber 0,103 Blei oder 0,11157 Bleioxyd, man hatte also von letzterem in der Lösung $13,59 \times 0,11157 = 1,5172$ Gramm.

Probiren der Bleierze. Die zur Hütte gelieferten Bleierze werden auf ihren Blei- und Silbergehalt, zuweilen auch auf ihren Kupfergehalt probirt, um ihren Werth danach zu bestimmen und eine Controle beim Metallausbringen im Grossen zu haben. Kommt das Erz in Stücken zur Anlieferung, so nimmt man davon auf dieselbe Weise Probe, wie von Eisenerzen (siehe Eisen).

Der Nässegehalt in dem Probirgute wird dadurch bestimmt, dass man grössere Quantitäten davon abwägt und in einer Trockenpfanne von Eisen oder Kupferblech einer Temperatur von etwa 100° C. so lange aussetzt, bis zwei nach einander vorgenommene Wägungen keine Gewichtsdifferenz mehr geben. Die Trockenpfannen werden auf eine erwärmte Platte gestellt und die Proben mit einem Spatel vorsichtig umgerührt, so

dass kein Verstäuben stattfindet. Beschlägt eine über die Pfanne gehaltene kalte Glasplatte nicht mehr mit Wasserdämpfen, so ist der Inhalt derselben trocken. Da nur das adhärirende Wasser entfernt werden soll, so genügt die Kochtemperatur des Wassers zum Erhitzen.

Die Auswahl des Probirverfahrens richtet sich danach, ob das Blei im geschwefelten oder oxydirten Zustande vorkommt.

Die Probirmethoden für geschwefelte Bleierze, welche wenig oder keine fremden Schwefelverbindungen enthalten, beruhen darauf, dass man den Bleiglanz durch Alkalien allein, oder gleichzeitig durch Eisen entschwefelt, und durch einen Kohlenzusatz zur Reduction der Alkalien und dadurch zur Beförderung ihrer entschwefelnden Wirkung beiträgt, oder auch den Kohlenzusatz ganz weglässt. Gleichzeitige Anwendung von geeigneten Zuschlägen, wie Borax, beeinflussen leichtere Verschlackung der im Erze vorhandenen Erden. Von den alkalischen Verbindungen kommt hauptsächlich die Potasche zur Verwendung, Soda wirkt weniger kräftig. Der Kohlenstoff wird entweder in Gestalt von Kohlenstaub der Potasche beigemengt oder besser in fein zertheiltem Zustande im schwarzen Fluss oder in einem Gemenge von Potasche und Mehl zur Anwendung gebracht.

Der schwarze Fluss wird dadurch bereitet, dass man ein Gemenge von $2^1/_2$ Th. rohem Weinstein und 1 Th. Salpeter in einen erhitzten Thontiegel schüttet und auf die Oberfläche eine glühende Kohle legt. Nimmt man zu viel Salpeter, so oxydirt sich aller Kohlenstoff und man erhält statt eines Gemenges von kohlensaurem Kali und Kohle (schwarzen Fluss) nur kohlensaures Kali (weissen Fluss).

Da der schwarze Fluss leicht Feuchtigkeit anzuziehen vermag, so wendet man statt dessen bequemer ein Gemenge von 100 Th. Potasche und 10—15 Th. Weizen- oder Roggenmehl an. Alle mit Kohlenstoff beschickten Proben blähen sich in Folge der Bildung von Kohlenoxydgas auf und erfordern deshalb geräumige Schmelzgefässe.



Fig. 63.



Fig. 64.

Eine zweckmässige Form haben die Freiberger Probirtuten, Fig. 63, von 15 Centimeter Höhe, 6 Centimeter lichter Bauchweite und $4^1/_2$ Centim. Weite oben. Der innere Raum ist circa 12 Centim. hoch. Die Wandstärke beträgt oben 3, unten bis 7 Mm. Als Deckel dient der Fuss schon gebrauchter Tuten. Blähen sich die Proben beim Schmelzen nicht auf, so kann man sich kleinerer, $4^1/_2$ bis 5 Centim. weiter und $4^1/_2$ bis $5^1/_2$ Centim. tiefer Tiegel, Fig. 64, welche in Formen geschlagen werden, bedienen.

Das Erhitzen der Schmelztiegel geschieht entweder in Windöfen

oder in Muffelöfen. Proben, welche während des Schmelzens einen Zutritt von Luft zum Probirgute erfordern, müssen in einem Muffelofen, sonstige Proben können in beiden Apparaten gleich gut geschmolzen werden.

Zum Einwägen der Erze und zum Auswägen des abgeschiedenen Bleis bedient man sich entweder des Grammgewichts oder eines eigenen Gewichts, des Probirgewichts. In Sachsen wird 1 Probircentner = 3,75 Gramm, eingetheilt in 100 Pfd., 1 Pfd. in 100 Pfundtheile, angenommen; in Hannover zerfällt 1 Probircentner = 5 Gramm in 100 Pfd., 1 Pfd. in 10 Neuloth und 1 Neuloth in 10 Quent.

Zum Probiren geschwefelter Bleierze, welche wenig oder gar keine fremden Schwefelverbindungen enthalten, wendet man zweckmässig folgende Methode an; sie ist sehr einfach, leicht auszuführen und gestattet das beste Bleiausbringen.

Ein Probircentner = 3,75 Gramm Probemehl wird in eine Bleitute (Fig. 63, S. 344) geschüttet, darauf je nach der Reichhaltigkeit ein Stückchen starken Eisendrahtes von 10 bis 30 Pfd. Gewicht, also von 0,375 bis 1,125 Gramm gelegt, darüber etwa 11 bis 12 Gramm schwarzer Fluss mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Gramm Borax und 2,2 bis 2,6 Gramm Glas bedeckt, zu oberst giebt man eine Kochsalzdecke von etwa 8 Mm. Dicke.

Man schmilzt die Proben entweder im Windofen oder im Muffelofen. Im ersteren Falle setzt man die mit einem Deckel versehenen Tuten auf Käsen ein, giebt den Ofen voll Kohlen und lässt dieselben sich von oben nach unten entzünden.

Nach $\frac{3}{4}$ bis $\frac{5}{4}$ Stunde nimmt man die Proben heraus. Im Muffelofen legt man bis zur Mitte der Tuten glühende Kohlen und schmilzt nach dem Aufhören der Gasentwicklung nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in starker Rothglühhitze.

Man lässt die Tuten ruhig erkalten, entschlackt die Bleikönige, plattet sie zur Entfernung etwa anhaftenden Schwefeleisens aus und wägt sie. Das Schwefelblei, bei dieser Probe, wird durch das Eisen entschwefelt und diese Wirkung durch das Alkali befördert. Die Kohle verhindert eine Oxydation des Bleis und reducirt das Alkali, trägt somit auch zur Entschwefelung bei. Ein anderer Theil des Alkalis veranlasst in Gemeinschaft mit dem Borax und Glase die Verschlackung der Erden und Metalloxyde.

Die leichtflüssige Kochsalzdecke verhindert, dass Bleikügelchen am Rande des Gefässes hängen bleiben, und hält den Zutritt der Luft ab.

Für geschwefelte Bleierze, welche viel fremde Schwefelmetalle beigemengt enthalten, eignet sich folgende Probirmethode. Sie wird theilweise auf nassem Wege mit Schwefelsäure ausgeführt und giebt den Bleigehalt richtiger an als die Röstprobe und eignet sich auch für bleihaltige Legirungen.

Ein oder mehrere Probircentner fein geriebenes Erz werden in einem

Digerirglase durch Königswasser zersetzt, der Inhalt des Glases unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampft, die trockne Masse mit einigen Tropfen Schwefelsäure angefeuchtet, mit Wasser aufgeweicht auf ein Filter gebracht und der Rückstand auf demselben gut ausgesüsst. Derselbe besteht ausser aus unlöslichen Erden im Wesentlichen aus schwefelsaurem Bleioxyd, welches im Wasser sehr schwer löslich ist, während die schwefelsauren Salze der Metalle, welche mit dem Bleiglanz vorkommen, in Wasser löslich und nach dem Aussüssen des Rückstandes entfernt sind. Das Filter wird getrocknet, mit seinem Inhalte geglüht und die geglühte Masse mit schwarzem Fluss und Eisen geschmolzen. Dabei wird das aus Bleisulfat reducirte Bleisulfid durch Eisen zersetzt und es erfolgt ein Bleikorn.

§ 73. **Trennung und Bestimmung des Quecksilbers.**

Aus Legirungen mit Metallen, die nicht flüchtig sind und sich nicht beim Erhitzen unter Sauerstoffzutritt oxydiren, kann das Quecksilber durch Hitze ausgetrieben und aus dem Gewichtsverluste der vorher gewogenen Legirung bestimmt werden. In diesem Falle nimmt man die Erhitzung in einem Porzellantiegel in einer gutziehenden Nische über der Gasflamme vor. Sind die Metalle unter diesen Umständen oxydirbar, so erhitzt man die gepulverte und abgewogene Masse in einer kleinen Retorte, deren Hals nach dem Austreiben des Quecksilbers, während dieselbe noch glüht, abgeschmolzen wird.

Man kann aus Quecksilberverbindungen, Salzen, Schwefelverbindungen u. s. w. das Quecksilber auf folgende Weise austreiben und als Metall sammeln und bestimmen. (Legirungen können durch Lösen in Salzsäure oder Königswasser in Chloride umgewandelt werden.) Das beste Verfahren ist folgendes. Man mengt die gewogene Verbindung mit etwas Kreidepulver und kohlensaurem Natron in einer Reibschale. Eine Glasröhre von etwa 1 Ctm. lichter Weite und 30 Ctm. Länge aus schwer schmelzbarem Glase wird an einem Ende zugeschmolzen, in dieses Ende füllt man einen Zoll hoch ein Gemenge von Kreidepulver und doppelt kohlensaurem Natron zu gleichen Theilen, darauf bringt man aus der Reibschale ohne Verlust das Gemisch von Kreide und der der Untersuchung unterliegenden Verbindung, auf diese wieder einige Zoll hoch Kreide und zieht dann das offene Ende zu einem etwas gebogenen mehrzölligen Schenkel aus. Die Röhre legt man in einen Verbrennungsofen (wie er Cap. XIX. bei der organischen Elementaranalyse beschrieben ist), den Schnabel wendet man am vordern Ofenende nach unten und taucht ihn in eine kleine Flasche mit engem Halse, in welcher sich etwas Wasser befindet, so weit ein, dass er gerade die Oberfläche des Wassers berührt. Man bewirkt durch gelindes Aufschlagen der Röhre auf einen Tisch, dass in ihrem obern Theile über dem Pulver ein Canal offen bleibt, um den Gasen Austritt zu lassen. Nun beginnt man durch Anlegen von Kohlen um den vordern Theil der Glasröhre diese zu erhitzen, legt, wenn die

vordere Kreidepulverschicht glüht, weitere Kohlen zu, von vorn nach hinten fortfahrend, bis zuletzt die ganze Röhre glüht. Die dadurch entwickelte Kohlensäure treibt den Quecksilberdampf aus der Röhre heraus in die Vorlage, wo er sich verdichtet. Das Quecksilber wird sammt dem Wasser in eine kleine Schale geschüttet, letzteres so viel als möglich entfernt, zuletzt auf dem Wasserbade getrocknet und das Quecksilber sodann gewogen.

Kommt neben dem Quecksilber Blei oder Silber in Lösung vor, oder in Legirungen, die man in Salpetersäure gelöst hat, so ist es zweckmässig, diese beiden Metalle nach den in den beiden vorigen Paragraphen angegebenen Methoden zuerst abzuscheiden.

Von den übrigen Oxyden der Kupfersilbergruppe, sowie von allen nicht flüchtigen übrigen Metalloxyden und Metallen oder Sulfiden, lässt es sich nach einer der beiden in diesem § genannten Methoden trennen.

Ist es nicht von einem aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle begleitet, so kann es als Sulfid bestimmt werden. Der Niederschlag wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bei 100° im Luftbade so lange getrocknet, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigt und gewogen, er enthält 86,21 % Quecksilber.

Aus salzsaurer Lösung kann das Quecksilber durch phosphorige Säure als Chlorür vollständig abgeschieden werden. Dasselbe wird auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, bei 100° getrocknet und gewogen. Diese Methode eignet sich sehr gut zur Abscheidung des Quecksilbers bei Gegenwart von Kupfer und Cadmium.

Man kann auch das Quecksilber aus sauren Lösungen durch eine frisch bereitete Lösung von Zinnchlorür als metallisches Quecksilber in der Wärme abscheiden. Durch Erwärmen der kleinen Quecksilberkügelchen mit erwärmter verdünnter Salzsäure erhält man das Quecksilber zu einer Kugel vereinigt, welche mit verdünnter Salzsäure und hernach mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen wird.

Getrennte Bestimmung von Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul. Hat man beide Oxyde zusammen in Lösung, so kann man das Oxydul in der verdünnten Flüssigkeit durch Salzsäure als Chlorür fällen, dies auf einem gewogenen Filter sammeln, bei 100° C. trocknen und wägen. Der Niederschlag enthält 84,95 % metallisches Quecksilber.

Quecksilber in Form einer Oxydverbindung vorhanden und frei von Salpetersäure oder anderen oxydirenden Körpern kann titriranalytisch am besten folgendermassen bestimmt werden.

Die Oxydverbindung mit einem Ueberschusse Normaleisenoxydullösung und darauf mit Natronlauge bis zur Alkalinität versetzt, wird in einem Messkolben einige Minuten kräftig umgeschüttelt, das Quecksilberoxyd wird hierbei zu Oxydul reducirt, Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt. Nun säuert man mit Salzsäure an, wobei das Quecksilberoxydul sehr

bald in Quecksilberchlorür übergeht. Der Kolben wird darauf bis zur Marke gefüllt, ein Theil abfiltrirt und mit Normalpermanganatlösung das restirende nicht oxydirte Eisenoxydul bestimmt. Subtrahirt man die noch unoxydirte Eisenoxydulmenge von der zugesetzten Eisenoxydullösung, so erfährt man das oxydirte Eisenoxydulquantum; von diesem entspricht

1 C.C. = 0,2 Grm. Hg
= 0,235 - $Hg_2 Cl_2$
= 0,216 - HgO.

Um Quecksilberoxydul neben Quecksilberoxydverbindungen zu bestimmen, theilt man die Flüssigkeit in 2 Portionen, versetzt die eine mit Salzsäure oder mit wenig Kochsalz, wodurch Calomel gefällt wird. Es wird gut ausgewaschen, in einer Flasche mit überschüssiger Zehntelnormaliodlösung versetzt und so lange geschüttelt, bis alles gelöst ist. Die entstehenden Verbindungen $Hg I_2$ und Quecksilberchloroiodid HgClI lösen sich in dem Iodkalium der Iodlösung auf; scheidet sich etwas ab, so setzt man noch Iodkalium zu. Zur, vom überschüssigen Iod, braun gefärbten Lösung setzt man Stärke und titrirt auf Farblosigkeit mit $^1/_{10}$ Natriumhyposulfit. Die verbrauchten C. C. $^1/_{10}$ Natriumhyposulfitlösung werden von der zugesetzten Iodmenge abgezogen, vom Reste entspricht

1 C. C. $^1/_{10}$ Normaliodlösung = 0,02 Hg
= 0,0216 HgO.

Die zweite Portion wird mit Eisenoxydullösung und Aetznatron behandelt, alles Quecksilber wird als Quecksilberchlorür gefällt und bestimmt wie eben angegeben. Zieht man ersteres von letzterem ab, so erhält man die Quecksilbermenge, die im Oxydzustande vorhanden war.

§ 74. **Trennung und Bestimmung des Kupfers.**

Ist in einer Legirung oder einer Lösung Kupfer neben Silber, Blei oder Quecksilber enthalten, so werden die drei Metalle nach den in vorangehenden §§ angegebenen Methoden abgeschieden.

Findet es sich neben Cadmiumoxyd oder Wismuthoxyd oder beiden in Lösung, so lässt es sich von diesen trennen durch Versetzen mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Ammoniumoxyd, welches das Kupferoxyd löst, die andern beiden Oxyde aber als kohlensaure Salze in dem Niederschlage lässt. Man erwärmt vor der Filtration und lässt die Mischung einige Zeit in einem offenen Glase stehen, den auf das Filter gebrachten Niederschlag wäscht man mit Wasser, dem etwas kohlensaures Ammoniumoxyd zugesetzt worden, aus. Dies Verfahren giebt keine ganz genauen (namentlich für die Trennung des Cadmium nicht), jedenfalls aber zu den meisten technischen Zwecken ausreichende Resultate.

Zweckmässiger werden die drei Metalle auf folgende Weise getrennt: Zu der salpetersauren Lösung, welche keine oder nur wenig überschüssige Säure enthalten darf, giebt man etwas Salzsäure oder Chlorammonium und fällt alsdann das Wismuth durch viel Wasser als basisches Chlorwismuth vollständig aus. In dem Filtrate werden Kupfer und Cadmium

durch Schwefelwasserstoff gefällt, beide abfiltrirt und das Schwefelcadmium durch verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) gelöst. Das zurückbleibende Schwefelkupfer wird alsdann bestimmt.

Man kann auch die Lösung der drei Metalle nahezu mit Soda neutralisiren und das Wismuth durch überschüssiges Cyankalium als Kaliumwismuthcyanür fällen, welches abfiltrirt, in Salpetersäure gelöst und durch kohlensaures Ammoniumoxyd als Carbonat gefällt wird. In dem Filtrate wird das Cadmium durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelnatrium gefällt und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Kupfer durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer niedergeschlagen, nachdem dieselbe vorher durch Erhitzen mit Salzsäure von den Cyanverbindungen vollständig befreit worden ist.

Bestimmung des Kupfers.

Hat man Schwefelwasserstoff angewendet, um das Kupfer von den Metallen der übrigen Gruppen zu trennen, befindet sich dasselbe also im Zustande des Sulfids, so wird der Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Schwefel gemengt im *Rose*'schen Tiegel im Wasserstoffstrome geglüht. Das erhaltene Halbschwefelkupfer Cu_2S wird gewogen, es enthält 79,84 Procent Kupfer. Man kann auch den Niederschlag in Salpetersäure wieder auflösen, wobei sich gewöhnlich etwas Schwefel ausscheidet; ist die ausgeschiedene Masse rein gelb, so wird mit Wasser stark verdünnt und filtrirt. Im Filtrate wird das Kupfer bestimmt nach *a* oder *b*.

a) Die Lösung des Kupferoxyds in einer Säure (Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder Salpetersäure), so wie diejenige in Ammoniak wird in einer Porzellanschale nach gehöriger Verdünnung mit einer Aetzkalilösung versetzt und einige Minuten lang gekocht. Nach dem Absetzen des schwarzen Niederschlags bringt man die Flüssigkeit auf ein Filter, zuletzt auch den Niederschlag, wäscht mit heissem Wasser sehr sorgfältig aus, trocknet Filter und Niederschlag, trennt ersteres von letzterem, verbrennt es auf einem Platindeckel, bringt die Asche zu dem Niederschlage in einen Platintiegel, glüht, lässt unter dem Exsiccator neben Chlorcalcium erkalten und wägt rasch ab. Die geglühte Masse enthält 79,84 % Kupfer.

Die Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfür, besonders für den Gebrauch in Laboratorien geeignet, verdient besondere Empfehlung, indem die Resultate sehr genau ausfallen.

b) Eine Methode, die brauchbar ist, auch wenn es sich um Bestimmung von Kupfer, das mit andern Metallen, namentlich denen der Eisengruppe, verbunden ist, oder um Gehaltsbestimmung von Kupfererzen handelt, die ferner namentlich für die Kupferbestimmung in Messing, Argentan, Kupfervitriol, galvanischen Lösungen von Kupfer oder Hüttenproducten sehr zu empfehlen ist, besteht im Nachfolgenden.

Man hat zuerst die wässrige Lösung mit etwas Salzsäure zu versetzen

oder die feste Verbindung in Salzsäure unter möglichst geringem Zusatze von Salpetersäure zu lösen, was bei Messing und andern Kupferlegirungen sich leicht ausführen lässt. Kupfererze dagegen sind oft schwierig in Lösung zu bringen. Die sauerstoffhaltigen Erze werden in einer Porzellanschale von 10 Cm. Durchmesser und mit einem grossen Uhrglase bedeckt unter Erwärmung mit Schwefelsäure, Wasser und Salpetersäure gelöst. Man siedet einige Zeit, dampft dann zur Trockne ein, nimmt das Uhrglas, sobald alles Spritzen aufgehört hat, hinweg, erhitzt stark, dass alle freie Schwefelsäure verdampft, lässt erkalten, löst in destillirtem Wasser, kocht, filtrirt, wäscht gut nach und fällt das Kupfer, wie unten angegeben wird, mit Zink oder Cadmium. Geschwefelte Erze sind noch schwieriger löslich. Man löst in Brom Salzsäure, was sehr leicht geht oder verfährt wie im vorigen Falle, erhitzt aber zuletzt, nach Entfernung des Uhrglases bis zum Verbrennen des Schwefels, lässt erkalten, befeuchtet nochmals mit etwas Salpetersäure und Schwefelsäure, trocknet wieder ein und brennt vorhandenen Schwefel ab und macht dasselbe ein drittes Mal. Nun löst man in Wasser und bewirkt die Kupferfällung durch Zink oder Cadmium. Dies geht sehr gut in einer kleinen Platinschale vor sich. Dieselbe wird mit einem convexen Glase bedeckt, damit Tröpfchen, die bei der Wasserstoffgasentwicklung an den Deckel spritzen, wieder in die Flüssigkeit fallen können. Man prüft nach dem Aufhören der Gasentwicklung durch Herausnehmen eines Tropfens Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser, ob noch Kupfer gelöst ist. Ist dies der Fall, oder ist die Flüssigkeit nicht ganz farblos, so wird noch ein Stückchen Zink oder Cadmium und etwas Chlorwasserstoff zugegeben, bis die Zerlegung vollständig und das Zink oder Cadmium gelöst, die Wasserstoffentwickelung also ganz beendigt ist. Das Kupfer liegt am Boden des Tiegels. Man saugt mittelst einer Pipette die darüber stehende Flüssigkeit ab, giesst heisses Wasser zu, hebt ab und fährt in dieser Weise so lange fort, als die Flüssigkeit noch Lacmuspapier röthet. Mit der Pipette oder etwas Fliesspapier entfernt man dann das Wasser soviel wie möglich, spült mit starkem Alkohol nach und trocknet den Tiegel im Luftbade, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Vom Gewichte des Ganzen dasjenige des Tiegels abziehend erhält man das des Kupfers.

Kommt das Kupfer oder dessen Lösung mit Metallen zusammen vor, die durch Zink gefällt werden, so müssen diese vorher auf anderm Wege abgeschieden werden.

Volumetrische Bestimmungen des Kupfers.

Die Methode von *Pelouze*, welche auf der Ausfällung des Kupfers durch Schwefelnatrium beruht, giebt bei genauem Arbeiten für technische Zwecke vollkommen brauchbare Resultate. Der Vorgang der Einwirkung ist folgender:



$$CuO + NaHS = CuS + NaOH.$$

Zu dem zu bestimmenden Kupfer in ammoniakalischer Lösung lässt

man Normalnatriumlösung fliessen, bis kein schwarzbraunes Kupfersulfid mehr gefällt wird. Man operirt am besten bei 30°—40° C. Der Niederschlag ballt sich beim Schütteln besser zusammen und man läuft nicht Gefahr, ein Oxysulfid zu fällen, das schon bei 60°—80° C. leicht entsteht.

An dem Verschwinden der blauen Farbe der klaren Lösung hat man einen Indicator. Man kann auch nach *Fr. Mohr* und *Künzel* operiren, nämlich nach Ersterem den beginnenden Ueberschuss des Schwefelnatriums mit alkalischer Bleilösung erkennen oder nach Letzterem die vollendete Ausfällung des Kupfers daran wahrnehmen, dass ein Tropfen der Flüssigkeit frisch gefälltes hydratisches Schwefelzink nicht mehr braun färbt.

Die Schwefelnatriumlösung wird so verdünnt, dass 1 C.C. circa 0,01 Kupfer ausfällt; zu ihrer Titration dient eine Kupferlösung, die 10 Grm. Kupfer im Liter enthält.

Um sehr kleine Kupfermengen rasch zu bestimmen, empfiehlt sich die von *de Haen* angegebene Methode. Sie beruht auf folgender Umsetzungsformel:

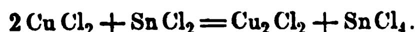


$$2\,CuO + 4\,KI = Cu_2I_2 + 2\,K_2O + 2\,I.$$

Bestimmt man das in Freiheit gesetzte Iod mit Natriumhyposulfit, so erfährt man die Menge des Kupfers, da 127 Iod 63,36 Kupfer entspricht. Die neutrale oder mässig saure Kupfersulfatlösung wird in eine Stöpselflasche gegeben und mit einem möglichst kleinen Ueberschusse von Iodkalium versetzt, Kupferiodür fällt aus und Iod wird frei, nach einigem Stehen und Schütteln mit Stärke als Indicator und Natriumhyposulfit wird das freie Iod gemessen.

1 C.C. verbrauchte Natriumhyposulfitlösung
= 0,063 Grm. Cu
= 0,079 - CuO.

F. Weil hat neuerdings ein vortreffliches Verfahren zur volumetrischen Kupferbestimmung angegeben. Es ist für alle Salze, Mineralien und Legirungen des Kupfers anwendbar und beruht auf den Umständen, dass bei freier Salzsäure im Ueberschusse und bei Siedetemperatur die geringste Spur Kupferchlorid der Lösung eine deutlich grüngelbe Färbung ertheilt und dass Kupferchlorid bei dieser Temperatur von Zinnchlorür völlig in farbloses Kupferchlorür verwandelt wird. Folgende Formel versinnlicht die Umsetzung:



$$2\,CuCl_2 + SnCl_2 = Cu_2Cl_2 + SnCl_4.$$

Zur grünen Kupferchloridlösung setzt man so lange Zinnchlorür zu, bis völlige Entfärbung stattfindet; der geringste Ueberschuss von Zinnchlorür lässt sich leicht durch Zusatz eines Tropfens Quecksilberchlorid erkennen, welches dann den charakteristischen weissen Quecksilberchlorürniederschlag giebt.

Weil bereitet die Zinnchlorürlösung durch Auflösen von 6 Gramm Zinn (Stanniol) in 200 C.C. Salzsäure und Verdünnen mit ausgekochtem Wasser bis zum Liter, die Lösung wird in einer Flasche mit weitem Halse unter einer Schicht Petroleum aufbewahrt oder durch pyrogallussaures Kali vor dem Sauerstoffe der Luft geschützt; die Kupferlösung, auf welche die Zinnchlorürlösung vor jedem Versuche gestellt wird, stellt er dar durch Auflösen von 19,69 Grm. reinem Kupfervitriol = 5 Grm. reinem Kupfer in 500 C.C. destillirtem Wasser.

Vermittelst einer Pipette werden nun beispielsweise 10 C.C. der Kupferlösung = 0,1 Grm. reinen Kupfers in einen 100 C.C. fassenden Kolben aus weissem Glase eingetragen. Nun setzt man 25 C.C. reine concentrirte Salzsäure zu, wodurch die blaue Flüssigkeit tief grün wird und bringt das Ganze auf einem kleinen Sandbade zum Kochen. Eine Bürette wird alsdann bis zur Nullmarke mit Zinnlösung angefüllt und diese Flüssigkeit rasch in die kochende Kupferlösung gegossen, bis die grüne Farbe fast gänzlich verschwunden ist. Nachher wird das Zinnchlorür tropfenweise zugefügt, bis die Flüssigkeit so farblos ist wie destillirtes Wasser. Nun lässt man mit der Pipette nochmals 5 C.C. Salzsäure zufliessen und im Falle dieser Zusatz noch eine geringe Färbung hervorbringen sollte, tröpfelt man weiter Zinnchlorür bis zur Entfärbung zu. Ist Eisenoxyd vorhanden, so wird dies mit dem Kupferchlorid reducirt. Aus einer zweiten Probe der Lösung fällt man das Kupfer mit Zink unter Zusatz von Platindraht in der Hitze, bestimmt das erhaltene Eisenoxydul mit Chamäleon und kann auf diese Weise die angewandte Zinnchlorürlösungmenge leicht berechnen, die zur Reduction des Eisenoxyds gedient hat; der Rest entspricht dem Kupferchlorid. Man könnte übrigens auch das gefällte und ausgewaschene Kupfer in schwefelsaure Lösung bringen und diese mit Zinnchlorür reduciren.

Ist neben Kupfer Antimonsäure (Sb_2O_5) in Lösung, so wird auch diese durch Zinnchlorür reducirt. In diesem Falle lässt man die Lösung eine Nacht in einer flachen Schale an der Luft stehen, wodurch das Kupferchlorür wieder in Chlorid übergeht, das Antimonoxyd aber unverändert bleibt. Man bestimmt nun nochmals das Kupfer und erfährt damit auch den Gehalt an Antimon. Arsensäure wird hierbei nicht reducirt.

Beispiel der Titration einer beliebigen eisen- und nickelfreien Kupferverbindung.

2 Grm. einer Legirung ergaben 250 C.C. Lösung, es wurde 25 C.C. derselben durch 25,42 C.C. Zinnchlorür entfärbt, dessen Titre 16,2 C.C. für 0,1 Grm. reines Kupfer war.

25 C.C. enthalten somit 0,1569 Grm. Kupfer, denn

$$16,2 : 25,42 = 0,1 : 0,1569.$$

250 C.C. der Probe enthalten also 1,569 Gramm Kupfer oder 78,45 %.

Das Kupfer kann auch sehr genau nach *Volhard* mit normaler Rhodanammoniumlösung auf folgende Weise bestimmt werden. Die nicht zu saure Kupferlösung wird mit schwefliger Säure versetzt und das Kupfer durch einen Ueberschuss von Rhodanlösung bei gelindem Erwärmen vollständig als weisses Kupferrhodanür ausgefällt. Man erkennt den Sättigungspunkt leicht daran, dass ein Tropfen der Rhodanlösung keine Farbenveränderung, durch anfänglich gebildetes Kupferrhodanid hervorgegerufen, mehr hervorbringt. Man setzt nun noch einige C.C. Rhodanlösung zu, lässt erkalten, verdünnt auf 300—500 C.C., filtrirt und bestimmt in einem bekannten Volum des Filtrats durch Silberlösung und Eisenoxydsalz den Ueberschuss der zugesetzten Rhodanlösung.

§ 75. **Trennung und Bestimmung des Wismuths.**

Wie das Wismuth von Silber, Blei, Quecksilber, Kupfer zu scheiden sei, ist im Vorstehenden angegeben. Ueber seine Trennung vom Cadmium sehe man den folgenden §.

Bestimmung des Wismuths. Aus seinen Auflösungen kann das Wismuth vollständig durch kohlensaures Ammoniumoxyd (siehe im vorigen § Trennung des Kupfers), Stehenlassen in der Wärme und Filtriren getrennt werden. Den auf das Filter gebrachten Niederschlag hat man mit Wasser, dem etwas kohlensaures Ammoniumoxyd zugesetzt worden, auszuwaschen, zu trocknen, vom Filter zu trennen (dies für sich zu verbrennen und dem Niederschlage in einem Porzellantiegel die Asche zuzugeben) und zu erhitzen. Es wird gelb und soll nicht zum Schmelzen erhitzt werden. Sein Gehalt an Wismuth beträgt 89,87 %. Ist das Wismuth durch Wasser als basisches Chlorwismuth gefällt (siehe § 74 dieses Capitels) so wird dasselbe filtrirt, getrocknet und gewogen ($BiClO = 80,17$ Proc. Bi) oder durch Schmelzen mit Cyankalium in einem Porzellantiegel in metallisches Wismuth verwandelt, welches bei 100° getrocknet und dann gewogen wird.

§ 76. **Trennung und Bestimmung des Cadmiums.**

Es ist nur noch die Trennung dieses Metalls vom Wismuth zu betrachten. Hat man beide als Legirung, oder als Sulfide, oder als kohlensaure Oxyde (von der Scheidung des Kupfers her), so sind sie zuerst in Lösung zu bringen, was durch Salzsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure leicht zu bewerkstelligen ist. Der Lösung wird Cyankalium im Ueberschuss zugesetzt und erhitzt. Das Wismuth fällt nieder, das Cadmium geht als Kalium-Cadmiumcyanür in Lösung.

Bestimmung des Cadmiums. Aus dieser Lösung kann es durch Ansäuerung mit Salzsäure, Kochen und Versetzen mit kohlensaurem Kali ausgefällt werden. Der Niederschlag gesammelt, getrocknet, vom Filter getrennt, im Porzellantiegel erhitzt (das Filter getrennt verbrannt) enthält 87,45 % Cadmium.

Im Niederschlage befindet sich das Wismuth. Er ist in Salpetersäure zu lösen und das Wismuth wie im vorigen § angegeben zu bestimmen.

Hat man das Cadmium für sich in Lösung oder neben Basen, die durch kohlensaures Kali nicht gefällt werden, so geschieht seine Bestimmung ebenfalls in der angegebenen Weise. Ist es als Schwefelcadmium von Metallen anderer Gruppen getrennt worden, so ist der directen Bestimmung als Sulfid die Wiederlösung in Salpetersäure, Abscheidung des Schwefels durch Filtration und Ausfällung durch kohlensaures Kali vorzuziehen.

Das Cadmium kann maassanalytisch in der Weise bestimmt werden, dass man die concentrirte Lösung des Sulfates, Nitrates oder Chlorürs mit überschüssiger Oxalsäure und viel starkem Alkohol versetzt; der entstehende Niederschlag wird abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, in heisser Salzsäure gelöst und die Oxalsäure mit Chamäleon bestimmt. Auf diese Weise werden befriedigende Resultate erhalten.

XII. Capitel.

Die Schwermetalle der Goldzinngruppe.

A. Erkennungsmittel des Zinn, Antimon, Arsen, Gold und Platin. Prüfung derselben und ihrer Verbindungen auf Verunreinigungen und Verfälschungen.

§ 77. Zinn und seine Verbindungen.

I. **Metallisches Zinn.** Das ostindische Zinn ist als chemisch rein anzusehen; in dem Zinn Englands und dem sächsischen finden sich zuweilen Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Blei, Eisen, Kupfer.

Wird Kaufzinn mit Salpetersäure, die mit Wasser mässig verdünnt ist, übergossen und erwärmt, so gehen mit Ausnahme des Antimons die genannten Metalle in Lösung. Wismuth kann, wenn man vor dem Abgiessen der Flüssigkeit Wasser zugesetzt hat, auch zum Theil in dem ungelösten weissen Pulver bleiben.

Die salpetersaure Lösung lässt sich prüfen durch folgende Mittel.

Verdünnen mit Wasser: weisse Trübung (oft erst nach einiger Zeit, namentlich wenn die Lösung etwas stark sauer war, eintretend) — Wismuth.

Zusatz von verdünnter Schwefelsäure: weisse Trübung — Blei.

Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss: bläuliche Lösung — Kupfer.

Zusatz von Kaliumeisencyanürlösung: blaue Färbung oder Fällung

bei nicht zu grossem Salpetersäuregehalte und in gewöhnlicher Temperatur — Eisen.

Versetzen der durch Abdampfung von freier Salpetersäure befreiten Lösung mit Schwefelwasserstoff, nachdem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, Abfiltriren, Zumischen von Aetzkalilösung, Erwärmen, Filtriren, wenn ein Niederschlag erfolgte, und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkalische Lösung: weisser Niederschlag — Zink.

Erhitzen eines Theiles des Metalles im gepulverten Zustande mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natron über einer gutziehenden Lampe bis zum ruhigen Fliessen, Lösen in weingeisthaltigem Wasser und Filtriren. Untersuchung des abgedampften und von Weingeist befreiten Filtrates im *Marsh*'schen Apparat (siehe Cap. VI. Arsensäure): Absetzen von Metallflecken über der abgekühlten Flamme — Arsen.

Bleibt bei der Prüfung auf Arsen etwas nach dem Schmelzen und Behandeln mit weingeisthaltigem Wasser ungelöst auf dem Filter, so wird dies in Salzsäure aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff versetzt; entsteht dadurch ein orangefarbener Niederschlag, so ist Antimon zugegen.

Um geringe Spuren von Blei nachzuweisen, empfiehlt *Hannel*, speciell mit Bezug auf das zum Verzinnen verwendete Zinn, 0,5 Grm. Metallspähne in Salpetersäure, die mit $^1/_3$ ihres Gewichtes Wasser verdünnt ist, zu lösen, bis zur vollständigen Sättigung zu kochen und der filtrirten Lösung einen Krystall von Iodkalium zuzusetzen. Ist Blei vorhanden (auch nur $^1/_{10000}$), so bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher auf Zusatz von Ammoniak nicht verschwindet.

II. **Zinnoxyd** (Zinnsäure), SnO_2, kommt unter dem Namen Zinnasche als Polirmittel in den Handel und dient zu Emailglas und Glasuren.

Dasselbe enthält gewöhnlich diejenigen Verunreinigungen, die dem metallischen Zinn anhaften. Vielfach wird es mit Bleioxyd gemengt, das man erkennt und seiner Menge nach bestimmen kann durch Behandeln mit verdünnter Salpetetsäure, bis sie nichts mehr löst, Sammeln, Trocknen und Wägen des Rückstandes, der so viel wiegen muss, als die zum Versuche genommene Menge. Die Lösung in Salpetersäure giebt bei Bleigehalt mit Schwefelsäure einen weissen Niederschlag, der vor dem Löthrohre mit Soda ein Bleikorn liefert. Kreidezusatz lieferte bei gleicher Behandlung mit Salpetersäure eine Lösung, aus der durch kleesaures Ammoniak die Kalkerde ausgefällt werden kann. Andere Beimengungen, wie Gyps, Schwerspath, lassen sich finden durch Kochen mit Aetznatron, welches das Zinn löst und diese Körper zurücklässt.

III. **Schwefelsaures Zinnoxydul**, $SnSO_4$, und **schwefelsaures Zinnoxyd**, $[Sn(SO_4)_2]$, sind selten im Handel, werden, wo sie von Färbern gebraucht werden, von diesen selbst bereitet. Die *Bancroft*'sche Beize enthält immer neben schwefelsaurem Zinnoxydul Zinnchlorür.

IV. **Zinnchlorür,** Zinnsalz, $SnCl_2 + 2 H_2O$, ist in Wasser, dem etwas Salzsäure oder Salmiak zugesetzt worden, vollkommen löslich. Dasselbe enthält zunächst die Verunreinigungen, die vom metallischen Zinn, und diejenigen, die von der Salzsäure herrühren. Unter erstern ist das Arsen das wenigst wichtige, da es grossentheils bei der Lösung des Zinn sich ausscheidet, zum Theil als Gas, zum Theil am Boden des Gefässes. Wichtiger sind Eisen, Kupfer, Blei, Zink. Man scheidet diese Körper ab durch Lösen des Zinnsalzes, Zusatz von Schwefelammonium und freien Schwefelwasserstoff, in welcher Flüssigkeit das anfangs gefällte Schwefelzinn durch längeres Stehen in der Wärme und öfteres Schütteln sich löst, während die übrigen Schwefelmetalle ungelöst bleiben. Man kann filtriren, auswaschen und sie näher prüfen. Zu dem Zwecke löst man den noch feuchten Niederschlag in Salpetersäure und setzt zu einem Theile der salpetersauren Lösung Aetzammoniak: blaue Färbung hierdurch hervorgebracht beweist Gegenwart von Kupfer. Eine andere Portion wird zur Verjagung der freien Salpetersäure abgedampft, in Wasser gelöst und Schwefelsäure zugesetzt: eine weisse Trübung beweist Gegenwart von Blei. Zu einer dritten Probe wird nach Verdampfen des grössten Theiles der freien Salpetersäure Schwefelwasserstoff gesetzt, vom Niederschlage abfiltrirt, gekocht, und dem Filtrate Natronlösung beigemischt. Erfolgen dadurch rothbraune Flocken, so zeigt dies Eisen an, und wird nach Abfiltriren der klaren Flüssigkeit in dieser durch Schwefelwasserstoffwasser ein weisslicher Niederschlag erzeugt, so ist dies ein Beweis von Zink.

Zinkvitriol kommt nicht selten dem Zinnchlorür absichtlich beigemengt vor. Man kann das Zink bestimmen durch Lösen des Salzes unter Zusatz von Salzsäure, Fällen des Zinnes durch einen Strom von Schwefelwasserstoff, Filtriren, Erhitzen, Versetzen des Filtrates mit Aetzkali im Ueberschuss, Erwärmen und Filtriren, wenn ein Niederschlag erfolgte, Einleiten von Schwefelwasserstoff, der das Zink als Schwefelzink fällt. Dies kann gelöst und aus der Lösung das Zinn nach der Methode Cap. X. B. Zinkbestimmung, gelöst werden. Kommt es nicht auf Nachweisung der fremden Substanzen an, so ermittelt man den Werth des Zinnchlorürs durch Bestimmung des Zinngehalts, oder titrimetrisch, siehe in diesem Capitel unten B.

V. **Zinnchlorid,** $SnCl_4$, kommt gewöhnlich in flüssiger Form im Handel vor; ein Versuch mit dem Aräometer oder irgend einem Apparate zur Bestimmung des specifischen Gewichts giebt Aufschluss, ob die Flüssigkeit die verlangte Concentration habe. Die Prüfung auf die das Zinn häufig begleitenden Metalle geschieht wie oben beim Zinnchlorür angegeben worden. Für diese, wie für absichtliche Beimengungen ist eine Zinnbestimmung (siehe unten in diesem Cap. B.) der am directesten zum Ziele führende Weg. Ob Salpetersäure in dem Zinnchlorid enthalten sei, findet man, indem man einige kleine Krystalle reinen Eisenvitriols in einem Gläschen mit der Lösung übergiesst; färbt sich die Flüssigkeit in

der Nähe des Eisenvitriols roth, so zeigt dies Salpetersäure an. Ob Zinnchlorür zugegen sei, ist eine weniger wichtige Frage, über die aber durch Zusatz von Quecksilberchloridlösung (Sublimat) entschieden werden kann, da diese zu Chlorür wird und als weisses Pulver, oder zu metallischem Quecksilber wird und als graues Pulver niederfällt. Die Titriranalyse auf den Zinngehalt kann übrigens auch hierüber Aufschluss geben (siehe unten B.).

VI. **Zinnchloridchlorammonium,** Pinksalz, $SnCl_4 + 2NH_4Cl$, wird ganz ebenso geprüft, wie die vorhergehenden Verbindungen von Chlor und Zinn. Nicht unwichtig ist dabei die Zinnbestimmung durch Darstellen der Zinnsäure, oder durch Titriranalyse (siehe unten B.), da der Gehalt an Salmiak in dem Salze wechselnd ist.

VII. **Zinnsaures Natron,** Zinnoxydnatron, Präparirsalz, $Na_2SnO_3 + 3H_2O$, soll in Wasser vollständig löslich sein; das frisch bereitete löst sich leichter als das alte. Wird etwas verdünnte Salpetersäure zu der Lösung gesetzt, so muss ohne Aufbrausen alsbald ein Niederschlag erfolgen. Das Brausen deutet kohlensaures Natron, das Nichtsoforteintreffen des Niederschlags bei Säurezusatz Aetznatron an. Je mehr Säure zugesetzt werden kann, ehe der Niederschlag erfolgt, um so ärmer an Zinnsäure ist die Verbindung. Durch Uebersättigen mit Schwefelsäure, Absetzenlassen, Decantiren, Auswaschen des Niederschlags mit heissem Wasser im Glase, Sammeln, Trocknen, Glühen des vom Filter getrennten Niederschlages und Abwägen desselben, wird die Menge der Zinnsäure bestimmt. Der Zinngehalt kann auch durch Titriranalyse bestimmt werden.

Es können andere Beimengungen auf ähnliche Weise wie im Zinnchlorür und Chlorid aufgesucht werden. Wolframsaures Natron wird darin nachgewiesen durch Sättigen mit Salzsäure und Einstellen eines Zinkstabes in die Lösung, wodurch dieselbe blau wird. (Man stellt dies Salz in England, wo mit den Zinnerzen Wolfram bricht, dar, und hat versucht, es in die Zeugdruckfabriken einzuführen.)

Auch arsensaures Natron soll häufig, namentlich im englischen Präparirsalze vorkommen, das (siehe Cap. VI.) leicht mittelst des *Marsh*'schen Apparates entdeckt wird. Man schmilzt, wenn man das letztere abscheiden will, das Präparirsalz mit kohlensaurem Natron und Schwefel zusammen, löst die geschmolzene Masse in Wasser und filtrirt von dem ungelösten Rückstande ab; diesen wäscht man aus, trocknet ihn, bringt ihn in einen bedeckten Porzellantiegel und erhitzt, wobei das Schwefelarsen sich verflüchtigt. Das zurückbleibende Schwefelzinn wird durch Rösten an der Luft in Zinnoxyd umgewandelt und als solches abgewogen (siehe unten B. Bestimmung des Zinns).

VIII. Das zum Bronziren gebrauchte Musivgold, Doppelschwefelzinn, SnS_2, ist durch sein Aussehen so sehr charakterisirt, dass schwerlich Verfälschungen desselben vorkommen.

Erkennungsmittel der Zinnverbindungen. Durch die Unlöslichkeit des Zinnoxyds, das sich beim Erhitzen der meisten Zinnverbindungen mit Salpetersäure erzeugt, durch die Fällbarkeit der Zinnoxydul- und Zinnsäuresalze mit Schwefelwasserstoff (erstere braun, letztere gelb) aus saurer Lösung und Wiederlöslichkeit des Niederschlages in Schwefelammonium; dadurch endlich, dass die Verbindungen des Zinns, mit Soda auf Kohle geschmolzen, ohne Beschlag kleine dehnbare Metallkörnchen liefern, sind dieselben hinlänglich charakterisirt.

§ 78. Antimon.

I. **Das gediegene Antimon** enthält zuweilen Schwefel, nachweisbar wie im Blei und Zink durch Behandeln mit Salpetersäure, Filtriren der Lösung und Zusatz von salpetersaurer Barytlösung, wodurch schwefelsaurer Baryt sich ausscheidet; ferner Kupfer, Blei, Eisen. Wird das Metall mit mässig verdünnter Salpetersäure oxydirt, so gehen diese Metalle in Lösung, diese zeigt:

1) durch Zusatz von Schwefelsäure weisse Fällung — Blei. (Ist Schwefel und Blei zusammen in dem Antimon verbunden, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der dem oxydirten Antimon beigemengt ist.)

2) durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak blaue Färbung — Kupfer;

3) durch Zusatz von Kaliumeisencyanür blaue Färbung und Fällung — Eisen.

Es ist aber seine hauptsächlichste Verunreinigung Arsen. Dies lässt sich durch einen Löthrohrversuch nachweisen. Man erhitzt ein Stückchen des Metalls vor dem Löthrohre auf der Kohle; wenn der Rauch knoblauchähnlich riecht, so beweist dies Arsengehalt. Diese Probe ist für die Zwecke der Technik ausreichend, zum Arzneigebrauch ist eine genauere anzuwenden; man sehe darüber Cap. VI. Arsensäure, *Marsh*'s Apparat, und die Unterscheidung des Arsen vom Antimon Cap. III.

II. **Das natürliche Schwefelantimon**, Grauspiessglanz, Schwefelspiessglanz, Sb_2S_3. Das Erz, woraus sowohl das Antimonmetall als andere Antimonpräparate gewonnen werden, kommt, aus der Gangart ausgeschmolzen, im Handel in ganzen Stücken und als Pulver vor.

Es hat blaugraue Farbe, krystallinisches strahliges Ansehen, zu feinem Pulver zerrieben ist es rothbraun (Unterschied von Braunstein, womit es verwechselt werden kann), es ist leicht schmelzbar (Braunstein nicht). Es löst sich in starker kochender Salzsäure vollkommen auf; die Lösung darf sich beim Erkalten nicht trüben (Blei). Wird es mit dem mehrfachen seines Gewichts Salpeter zusammengerieben und in einen glühenden Tiegel allmählich eingetragen und geschmolzen, so muss

es eine weisse (nicht gelbe, bleioxyd- oder eisenoxydhaltige) Masse bilden. Häufig verunreinigt ist es mit Arsen; man entdeckt dies durch Zusammenreiben mit Soda und Schmelzen vor dem Löthrohre auf Kohle, wodurch sich ein starker Knoblauchgeruch entwickelt. Man sehe übrigens Cap. III.

III. **Antimonsuperchlorür,** Spiessglanzbutter, Spiessglanzöl, $SbCl_3$, hat einige technische Anwendungen in saurer Auflösung; es soll eine tropfbare wasserhelle (nicht selten gelblich) ölartig fliessende Substanz sein, die mit Wasser versetzt reichlich ein weisses Pulver (Algarothpulver) absetzt. Ihr specifisches Gewicht wechselt von 1,2 bis 1,5.

IV. **Antimonsaures Bleioxyd,** Neapelgelb, $PbSb_2O_6$, gelbes schweres Pulver von wechselnder Zusammensetzung, mit Kohle und Soda geschmolzen ein Metallkorn gebend. Die Lösung desselben in Salzsäure giebt mit Schwefelsäure einen Niederschlag. Oft enthält es Zink, welches durch Lösen der Masse in Salzsäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff, Abfiltriren von dem Niederschlage und Kochen des Filtrats und Zusatz von kohlensaurem Natron oder Versetzen mit überschüssigem Aetzkali und Einleiten von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann. In beiden Fällen bildet sich ein weisser Niederschlag.

Erkennungsmittel des Antimons. Die Antimonverbindungen liefern mit Soda auf Kohle geschmolzen spröde Körner, die in der äussern Flamme mit Verbreitung eines starken weissen (nur bei Arsengehalt knoblauchartig riechenden) Rauches verbrennen. Die Lösungen der Oxyde und Salze geben mit Schwefelwasserstoff orangefarbene, in Schwefelwasserstoffammoniak lösliche Niederschläge.

§ 79. Arsenverbindungen.

Bei den Säuren Cap. VI. ist der arsenigen Säure und der Arsensäure schon Erwähnung geschehen, ebenso bei den Kupferverbindungen des arsenigsauren Kupferoxyds. Andere technisch gebrauchte Verbindungen sind noch:

I. **Arseniksaures Kali** (doppelt arsensaures Kali), KH_2AsO_4, sehr giftig, löst sich leicht in Wasser. Einen Gehalt von Salpeter findet man durch Zusatz eines Tropfens Indigolösung und einiger Tropfen Schwefelsäure zur Lösung des Salzes und Erwärmen, wodurch das Blau entfärbt wird, wenn Salpeter vorhanden war. Das Salz verliert beim Erhitzen bis zur Rothgluth ungefähr 10 Procent Wasser. Mit einer Säure — Salzsäure oder Salpetersäure — versetzt, darf sich kein Niederschlag darin bilden.

II. **Das arsenigsaure Kali,** K_3AsO_3, wird meist von den Consumenten selbst dargestellt, ist ein leicht zerfliessliches Salz, das wenig im Handel vorkommt.

III. **Operment,** Auripigment, dreifach Schwefelarsenik, gelber Schwefelarsenik, As_2S_3. Es kommen zweierlei Verbindungen im Handel vor, wovon die eine nur Schwefelarsenik ist, die andere ein blasses gelbes Gemenge von Schwefelarsenik mit arseniger Säure. Das letzte heisst im Handel Königsgelb. Man prüft, ob man mit dem erstern oder zweiten dieser Producte zu thun hat, mittelst Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, und Erwärmen: das reine Operment löst sich darin nur wenig, das Königsgelb aber reichlich auf. Die Lösung giebt mit Schwefelwasserstoff einen starken gelben Niederschlag. Andere Beimengungen können meist nachgewiesen werden durch Behandeln einer Probe des gelben Körpers mit Aetznatronlösung, worin sich das Schwefelarsen sowie die arsenige Säure lösen, während Sand, Thon, Kreide u. s. w. ungelöst bleiben. Es werden indessen nicht leicht Verfälschungen dieses, von neuern feurigern gelben Farben mehr und mehr verdrängten gefährlichen Körpers vorkommen.

IV. **Realgar,** zweifach Schwefelarsenik, rothes Schwefelarsenik, Rauschroth, AsS, lässt, seiner charakteristischen Farbe und physikalischen Eigenschaften wegen, nicht viele Verfälschungen zu. In einer langen, unten zugeschmolzenen Glasröhre vorsichtig erhitzt soll es sich vollständig verflüchtigen.

Erkennungsmittel des Arsen. Alle Arsenverbindungen sind flüchtig und geben mit Kohle und Soda auf der Kohle erhitzt einen knoblauchähnlichen Geruch (die Dämpfe giftig). Die sauer gemachten Lösungen der arsenigen Säure und Arseniksäure werden mit Schwefelwasserstoffgas (letztere langsam) gelb gefällt; der Niederschlag ist in Schwefelammonium leicht löslich und zeigt sich beim Erhitzen flüchtig.

§ 80. Gold und seine Verbindungen.

I. **Metallisches Gold.** Es ist hier besonders auf Silber und Kupfer zu achten; ersteres findet sich als weisses Chlorsilber ungelöst, wenn Gold und Königswasser zusammengebracht werden, letzteres durch Fällen des Goldes aus seiner Lösung mit Eisenvitriol und Vermischen des Filtrates mit überschüssigem Ammoniak, wodurch eine blaue Lösung erhalten wird.

Goldsilberlegirungen enthalten zuweilen Platin, man setzt dies absichtlich anstatt Gold zu. Beträgt der Platingehalt 1 Proc. oder mehr, so wird von Salpetersäure etwas Platin aufgenommen. Die Lösung erscheint in diesem Falle nicht farblos, sondern gelblich, und wenn daraus das Silber durch Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden worden, so ist das Platin noch in Lösung und kann in der concentrirten Lösung durch Chlorammonium und Weingeist (siehe Capitel III.) nachgewiesen werden.

Auch in californischem Golde findet sich nicht selten Platin, das nach dem Ausfällen des Goldes aus der Auflösung durch Eisenvitriol, in der Flüssigkeit durch Eindampfen und Versetzen mit Chlorammonium und Weingeist (siehe Cap. III.) sich erkennen lässt.

II. **Chlorgold, Goldchlorid,** $AuCl_3 + HCl + 6 H_2O$. Das krystallisirte Salz hat hellgelbe Farbe, zerfliesst an feuchter Luft, ist in Wasser leicht löslich, auch in Aether und Weingeist; die Lösung färbt die Haut roth. Durch Eisenvitriollösung wird das Gold daraus gefällt, ein Mittel, das auf abgewogene Mengen angewendet auch zur Bestimmung des Goldgehaltes dient. (Durch Erhitzen für sich, wobei unter Chlor- und Wasserentwicklung das Gold zurückbleibt, und Behandeln mit Wasser erfährt man, ob ein fixes alkalisches Chlormetall bei dem Salze sich befindet, ob es z. B. Goldchloridchlornatrium ist.)

III. **Goldpurpur** (zinnsaures Goldoxydul). Um zu prüfen, 1) ob im Goldpurpur nicht andere Bestandtheile, als die zu seiner Zusammensetzung gehörenden, und 2) in welchem Verhältnisse er diese enthalte, ist eine abgewogene Menge des Salzes mit der 3fachen Menge kohlensauren Natrons zu glühen und die erkaltete Masse in Wasser zu lösen. Das Ungelöste mit etwas Salzsäure ausgewaschen ist Gold. Das Zinn ist in der Lösung als zinnsaures Natron, aus welcher es durch Versetzen mit Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann. Wie das Zinn in diesem Niederschlage bestimmt werden kann, siehe B. am Schlusse des Capitels.

Der Gehalt der bis jetzt untersuchten Goldpurpure an Wasser oder Chlor (der durch Erhitzen sich als Gewichtsverlust ergiebt) beträgt höchstens 8 %, so dass Zinnsäure und metallisches Gold zusammen wenigstens 92 % betrugen. Dagegen wurde der Goldgehalt sehr schwankend, und zwar zwischen 24 und 79,5 % gefunden.

IV. Die gebräuchlichsten zur Vergoldung dienenden Flüssigkeiten sind: Lösungen von Chlorgold *a*) in doppeltkohlensaurem Kali, *b*) in phosphorsaurem Natron, *c*) in unterschwefligsaurem Natron, *d*) in Cyankalium, *e*) Blutlaugensalz. Ausserdem kommen im Handel noch Goldpräparate vor, die zum Vergolden des Porzellans dienen und aus Knallgold, Schwefelgold und auch vielleicht aus harzsaurem Golde durch Verreiben mit Schwefelbalsam dargestellt werden. Letzterer wird dargestellt durch Kochen von gleichen Theilen Terpentinöl und Lavendelöl mit Schwefel oder aus Leinöl und Schwefel durch Erhitzen.

Der Goldgehalt einer solchen Lösung kann hinreichend genau ermittelt werden durch Abdampfen einer abgewogenen (oder gemessenen) Menge der Flüssigkeit bis zur Trockne, Wägen des Rückstandes, Mengen mit gleichviel Salmiakpulver, Erhitzen in einem Porzellantiegel, bis alles Ammoniaksalz verjagt ist, Lösen des Rückstandes in heissem Wasser und etwas Salzsäure, und Sammeln des Ungelösten auf einem Filter. Diese Masse ist entweder nur Gold, in schwammigem Zustande locker zusam-

menhängend, und kann nach vollständigem Auswaschen der Salztheile durch Trocknen und Wägen unmittelbar bestimmt werden, oder es ist dabei noch Eisenoxyd (von Blutlaugensalz herrührend), in welchem Falle der Filterinhalt in eine Schale gebracht, das Gold mit Königswasser gelöst, die Lösung mit Eisenvitriollösung versetzt und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, getrocknet und nach dem Verbrennen des Filters gewogen wird.

Das Lösungsmittel *a* giebt sich durch Aufbrausen beim Versetzen der Lösung mit einer Säure zu erkennen. Das *b* wird erkannt, wenn der wiedergelöste Theil der erhitzten Masse, wie oben angegeben, mit Salzsäure, sodann mit Bittersalzlösung und etwas Ammoniak versetzt einen weissen Niederschlag giebt; *c* giebt, mit einer Säure versetzt, den Geruch nach schwefliger Säure; *d* und *e* entwickeln beim Erwärmen mit einer Säure den Geruch der Blausäure; *e* zeigt nach dem Erhitzen in obiger Weise Eisenoxyd im Rückstand. Der Schwefelbalsam giebt sich durch den Geruch, besonders beim Erhitzen, zu erkennen.

Erkennungsmittel des Goldes. Die Goldverbindungen liefern, mit Soda oder Borax auf der Kohle vor dem Löthrohre geschmolzen, gelbe, glänzende, dehnbare metallische Körper, oder kleine Flimmer. In den meisten Lösungen bringt Zinnchlorürlösung, die etwas zinnchloridhaltig ist, einen rothbraunen Niederschlag, Eisenvitriol eine Fällung metallischen Goldes hervor.

Einige empirische Mittel zur Unterscheidung echten Goldes von goldähnlichen Metalllegirungen.

§ 81. Wo die Anwendung der gewöhnlichen Mittel (Salpetersalzsäure) Schwierigkeit hat, empfiehlt *Altmüller*, namentlich zur Prüfung von Folien, Goldpapieren, Holzvergoldungen u. s. w., den gleichzeitigen Gebrauch von metallischem Quecksilber und von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Wird ein Tröpfchen metallisches Quecksilber mittelst des Fingers (am besten mit Handschuh) auf die fragliche Fläche eingerieben, so erzeugt es sogleich einen weissen silberähnlichen Fleck, wenn das Metall echtes Gold ist, bei unechtem erfolgt keine Veränderung der Farbe. Bringt man dagegen einen Tropfen der salpetersauren Quecksilberlösung auf die Metallfläche, so bleibt echtes Gold unverändert, wogegen das unechte (kupfer- und zinkhaltige Legirung) in wenig Augenblicken an der benetzten Stelle einen weissen Fleck zeigt. Die geringste Goldschichte auf irgend einem Metallgegenstande zeigt die Einwirkung des metallischen Quecksilbers, während die Anwesenheit des Goldes mittelst Salpetersäure oft gar nicht erkannt werden kann, da sie trotz der Golddecke das darunter liegende Kupfer löst.

Firnisse werden vor dem Versuche zuerst mit etwas Weingeist weggewaschen.

Eine andere, in vielen Fällen gewiss eben so gut ausreichende Anweisung giebt *Rössler*. Man wähle nach ihm einen etwas harten Probirstein, streiche den fraglichen Gegenstand daran ab, und benetze den Strich mit Salpetersäure. Verschwindet er, so ist kein Gold da, bleibt er ganz oder theilweise in feinem Flimmern, so ist man der Anwesenheit von Gold sicher. Zur annähernden Bestimmung des Gehaltes der Legirung kann man sich Probestifte von bekannten Abstufungen des Gehaltes, wie sie den Goldarbeitern wohl bekannt sind, immer bereit halten, und mit diesen ebenfalls Striche auf dem Steine hervorbringen, und durch Aetzen mit Salpetersäure und Vergleichen der von den dicht neben einander liegenden Strichen zurückbleibenden Goldschichte auf den Gehalt schliessen. Man soll eine Genauigkeit bis auf 2 oder 3 Karat durch dieses ziemlich bekannte Verfahren erreichen können.

Zur Unterscheidung ächt vergoldeter Gegenstände von Legirungen unedler Metalle empfiehlt *Guyot* die Betupfung mit einer Lösung von Chlorgold oder mit einer Lösung von salpetersaurem Silber. Chlorgoldlösung bringt auf den Legirungen unedler Metalle einen braunen, salpetersaures Silber einen grauen Fleck hervor. Auf reines Gold wirkt natürlich keine der beiden Lösungen ein.

Lüster von Tapeten und dünne Metallblättchen prüft *Guyot* mit Chlorschwefel. Er betupft die mit einer Legirung überzogene Tapete mit Chlorschwefel, worauf um den Tropfen herum ein schwarzbrauner Rand entsteht, welcher sich nicht bildet, wenn der Ueberzug aus Gold besteht. — Dünne Metallblättchen schüttelt man in einem verschliessbaren Fläschchen mit Chlorschwefel: Goldblättchen verändern sich nicht, während Blättchen aus Legirungen unedler Metalle sich schwärzen. Operirt man unter geringem Druck (z. B. indem man das Fläschchen hermetisch schliesst und schüttelt), so verschwinden die Blättchen, wenn sie aus Gold sind, in ziemlich kurzer Zeit, indem sich Chlorgold bildet.

Unterscheidung der Feuervergoldung und der galvanischen. Nach *Barral* wird der zu untersuchende Gegenstand mit etwas nicht zu concentrirter Salpetersäure behandelt; diese löst das unterliegende Metall auf und das Gold trennt sich, falls die Einwirkung der Säure nicht zu heftig war, in dünnen und kleinen Blättchen los. Diese Blättchen sind auf der obern und untern Seite ganz gleich goldfarbig, wenn der Metallgegenstand galvanisch, oder überhaupt auf nassem Wege mit Gold überzogen worden. Dagegen zeigen sich die Blättchen auf der untern, dem Metalle zugewendet gewesenen Seite dunkler, bräunlich matt, wenn die Vergoldung im Feuer geschah. Die erstern galvanisch niedergeschlagenen Blättchen erscheinen, wenn man sie gegen das Licht hält, dicht, während die von Feuervergoldung herrührenden fein durchlöchert aussehen.

§ 82. Platinverbindungen.

Chlorplatin, Platinchlorid, $PtCl_4$. Gewöhnlich in Auflösung als tiefgelbbraune Flüssigkeit vorkommend, beim Abdampfen eine rothbraune Masse hinterlassend, die in Alkohol, Aether und Wasser löslich ist, mit Kali- und Ammoniumoxydsalzen aber gelbe, in Wasser schwer, in Weingeist nicht lösliche Salze bildet. Wird die Lösung des Salzes in Weingeist mit Salmiaklösung versetzt, filtrirt und mit Weingeist ausgewaschen, so darf das Filtrat nach dem Abdampfen und Verflüchtigen des überschüssig zugesetzten Salmiaks durch Glühen nichts anderes Salzartiges zurücklassen.

Erkennungsmittel des Platins. Die Lösung des Platins in Königswasser ist durch ihre Fällbarkeit durch Chlorkalium oder Salmiaklösung, die beide gelbe, in Alkohol fast unlösliche Ausscheidungen bewirken, gut charakterisirt. Der gelbe Niederschlag wird geglüht grau und enthält schwammiges Platin.

B. Bestimmung und Trennung der Oxyde der Goldzinngruppe von einander und von andern Basen.

§ 83. Cap. XII. im Eingange ist angegeben, dass die Oxyde dieser Gruppe aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, die erzeugten Niederschläge aber durch Schwefelammonium wieder gelöst werden. Hatte die qualitative Analyse neben den Oxyden dieser Gruppe Kupferanwesenheit ergeben, so wird Schwefelkalium dem Schwefelammonium vorgezogen, ist aber zugleich Quecksilber vorhanden, so ist Schwefelkalium zu vermeiden. Enthält das Gemisch der Schwefelmetalle Zinnsulfür, so muss zur Entfernung dieses Körpers dem Schwefelammonium etwas Schwefel zugesetzt werden. Findet sich Arsen und zugleich Kupfer in dem Schwefelmetallgemisch, so reicht Schwefelammonium zu deren vollkommner Trennung nicht hin; es muss in diesem Falle das Arsen durch Umwandlung in arsensaures Natron entfernt werden (siehe unten Arsen).

Mehrere Metalle dieser Gruppe verhalten sich gegen einige andere Körper auf eine ihnen allein so eigenthümliche Weise, dass man sie von andern Metallen oder ihren Lösungen, seien es solche dieser oder anderer Gruppen, scheiden kann, ohne zuerst zu dem allgemeinen Scheidungsmittel: Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium greifen zu müssen.

§ 84. Trennung und Bestimmung des Platins.

Das Platin in Legirungen mit andern Metallen ist oft ein Grund, dass sich letztere in Säuren nicht lösen lassen, in welchen sie an und für

sich löslich sind; z. B. Silber und Platin lassen sich nicht durch Salpetersäure trennen. In diesem und ähnlichen Fällen greift man zu Schwefelsäure und erhitzt in einer Platinschale, oder man schmilzt die Legirung mit doppeltschwefelsaurem Kali zusammen, — in beiden Fällen bleibt das Platin ungelöst, — oder man bedient sich des Königswassers, worin sich die meisten Metalle (Silber giebt unlösliches Chlorsilber) lösen lassen.

Hat man eine platinhaltige Lösung, so ist das sicherste und beinahe auf alle Fälle anwendbare Scheidungsmittel des Platins die Schwerlöslichkeit des Chlorplatin-Kaliums oder Ammoniums in Alkohol.

Die Lösung wird etwas concentrirt, die freie Säure mit etwas Aetzkali gesättigt und dann Chlorammoniumlösung hinzugefügt, und zwar soviel, dass man sicher ist, dass es zur vollständigen Fällung des Platins ausreiche, und zuletzt Alkohol zugesetzt. Nach etwa 12stündigem Stehen wird auf ein Filter gebracht und mit starkem Weingeist gut ausgewaschen. Das Filter sammt Inhalt wird getrocknet, dann in einen Porzellantiegel gebracht, auf dessen Boden einige kleine Krystalle von Kleesäure liegen, zuerst langsam und bedeckt, zuletzt stärker und bei geöffnetem Deckel geglüht. Der Rückstand ist metallisches Platin.

§ 85. **Trennung und Bestimmung des Goldes.**

Das Gold lässt sich von der grössten Zahl anderer Metalle trennen vermöge der leichten Reducirbarkeit seiner Salze, indem der mit Chlorwasserstoff sauer gemachten, dagegen von Salpetersäure befreiten Lösung desselben Oxalsäure- oder Eisenvitriollösung zugesetzt wird. In beiden Fällen wird die Mischung einige Zeit lang an einem warmen Orte stehen gelassen, bis das Gold vollsändig reducirt und abgeschieden ist, man filtrirt, wäscht aus, trocknet und wägt nach dem Glühen und Verbrennen des Filters. Es ist bei dieser Scheidungsmethode zu beachten, dass bei Gegenwart von Blei oder Silber oder Platin es zweckmässig ist, diese Metalle zuerst abzuscheiden: Blei mit Schwefelsäure (S. 332), Silber mit Chlorwasserstoff oder Chlornatrium (S. 332), (oder das bei der Lösung schon gebildete Chlorsilber abzufiltriren), und Platin, falls man Oxalsäure als Reductionsmittel des Goldes angewendet, durch Chlorammonium (siehe vorangehenden §). Auch darf beachtet werden, dass Oxalsäure vor Eisenvitriol den Vorzug verdient, wenn man noch andere Metalle aus der Lösung zu fällen hat, deren Trennung von der grossen Menge zugesetzten Eisens erschwert wird. In diesem Falle ist es gut, einen Ueberschuss der Säure durch kohlensaures Kali oder Natron theilweise abzustumpfen.

Durch Chloralhydrat in Gegenwart von Kalihydrat lässt sich das Gold ebenfalls als Metall fällen. Die Goldlösung wird erwärmt, mit Chloralhydrat dann mit reiner Kalilauge im Ueberschuss versetzt und etwa eine Minute gekocht: alles Gold wird unter Abscheidung von Chloroform reducirt.

Scheibler schlägt zur Fällung des Goldes, namentlich zur Analyse der Goldsalze organischer Basen, Magnesium vor. Das ausgefällte Metall wird zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen. Ebenso können andere Metalle, Zink, Cadmium etc., Gold aus seinen Lösungen fällen.

Die Trennung des Goldes vom Silber verdient, da sie sehr häufig vorkommt, eine besondere Besprechung. Man bedient sich in diesem Falle, nur wenn es durch Gegenwart anderer Metalle nothwendig wird, des allgemeinen Scheidungsmittels der beiden Gruppen, in welche diese Metalle gehören; sonst immer eines directeren.

Zuerst muss die Lösung auf zweckmässige Art bewerkstelligt werden.

1) Eine Silbergoldlegirung von weniger als 15 % Silbergehalt kann in Königswasser, und so gelöst werden, dass nur Chlorsilber ohne alles Gold zurück bleibt. Silberreiche Legirungen liefern so viel Chlorsilber, dass dies das Gold einhüllt und vor Lösung schützt. Hat man also Kunde von der ungefähren Zusammensetzung, so benutzt man diese zur Wahl des Lösungsmittels; wenn dieselbe aber ganz unbekannt ist, so muss ein vorläufiger Versuch im Kleinen angestellt werden, um die Vorfrage zu entscheiden.

2) Eine Silbergoldlegirung von wenigstens 75 % Silbergehalt kann ausgeplattet und in reiner Salpetersäure gelöst werden, es bleibt das Gold als Pulver, zuweilen als kleine Theilchen eines zarten Netzes ungelöst zurück. Man unterstützt die Auflösung durch Erwärmung; ist sie vollständig erfolgt, so wird verdünnt, filtrirt und das getrocknete Gold gewogen. Will man sich überzeugen, dass dasselbe kein Silber mehr enthält, so löst man es in Königswasser, wobei kein Chlorsilber sich bilden darf. Wäre dies der Fall, so hat man zu filtriren und dieses Chlorsilber dem vorher durch Salpetersäure abgeschiedenen Silber zuzurechnen.

3) Goldsilberlegirungen, die zwischen 15 und 75 % Silber enthalten, eignen sich weder für die eine noch für die andere Lösungsmethode. Man könnte sie in einer Platinschale mit englischer Schwefelsäure lösen, was jedoch, der lästigen Dämpfe und der Gefahr wegen, dass man durch Spritzen der kochenden Masse etwas verliere, gern umgangen wird. Man bedient sich leichter folgenden Verfahrens. Die Legierung wird mit der dreifachen Menge weichen, reinen Bleis in einem kleinen Porzellantiegel zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse lässt sich durch reine Salpetersäure mit Zurücklassung reinen Goldes lösen. Die Wägung und Prüfung der letztern auf beigemengtes Silber geschieht wie im vorigen Falle. Die Scheidung des Silbers und Bleis kann vorgenommen werden, indem man in die verdünnte Lösung sehr verdünnte Salzsäure eintröpfelt, von welcher vorher geprüft worden, dass sie Blei nicht mehr fällt. Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden. Das Chlorsilber wird ausgewaschen und kann in einem Porzellan-

tiegel (vom Filter getrennt) geschmolzen und gewogen werden. Es enthält 75,28 % Silber.

4) Die Scheidung durch die Quart hat einige Aehnlichkeit mit der letztgenannten Methode; sie ist unter Technikern noch viel gebräuchlich, ihre Ergebnisse sind jedoch keineswegs genau. Es wird mit der Legirung, deren Zusammensetzung vorläufig annähernd festgestellt ist, soviel reines Silber zusammengeschmolzen, dass dessen Menge wenigstens 3fach grösser als die des Goldes ist. Um die Schmelzung bei geringer Hitze ausführen zu können, wird zugleich Blei zugesetzt, und in der Capelle erhitzt, auf der nach vollendeter Schmelzung das Blei abgetrieben wird. Mit dem Abtreiben ist immer ein kleiner Goldverlust verbunden. Das geschmolzene Korn wird zu einem dünnen Blech ausgewalzt, zu einer Rolle aufgewickelt und in reiner Salpetersäure gelöst: das Gold bleibt als ein zartes Netz zurück.

Es ist gewöhnlich noch silberhaltig.

Goldlegirungen mit Silber und Kupfer können nach den vorgenannten Methoden ebenso wie die Goldsilberlegirungen untersucht werden. Das Kupfer bleibt nach der ersten neben dem Gold, nach der zweiten und dritten neben Silber in Lösung, und diese Metalle lassen sich, wie früher beschrieben worden, davon trennen, das Kupfer selbst aber kann nach der bei den Kupferverbindungen angegebenen Weise bestimmt werden. Bei der Scheidung durch die Quart geht das Kupfer mit Blei in den Boden der Capelle (siehe Bestimmung des Silbers durch Cupellation im vorangehenden Capitel).

Eine andere Methode, um Gold von Silber (sowie Kupfer, Antimon etc.) zu trennen, ist neuerdings in Vorschlag gekommen und beruht auf Folgendem. Die Legirung wird in einem Tiegel geschmolzen und in die geschmolzene Masse Chlorgas eingeleitet. Silber, Kupfer etc. verwandeln sich in die Chlorverbindungen, während Gold unangegriffen bleibt. Dieses Verfahren, welches bis jetzt lediglich angewandt wurde, um in grösserem Maassstabe aus Goldlegirungen, welche wenig Silber enthalten, reines Gold abzuscheiden, zeichnet sich durch seine Einfachheit aus und liefert sehr reines Gold. Es könnte dasselbe daher auch zweckmässig für Goldproben benutzt werden, namentlich wenn man den Tiegel so einrichtet, dass durch Spratzen etc. keine Verluste entstehen.

§ 86. Trennung und Bestimmung des Zinns.

Auch das Zinn kann von ziemlich vielen Metallen der andern Gruppen geschieden werden, ohne dass man zu dem allgemeinen Scheidungsmittel der Gruppe greife.

Das Zinn und die Zinnlegirungen lassen nach feiner Vertheilung, Feilen, Dünnausplatten u. s. w. und Behandeln mit reiner (salzsäurefreier) Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht weisses, unlösliches Zinnoxyd (Zinnsäure SnO_2) zurück, während die übrigen Metalle sämmtlich, welche

von Salpetersäure angegriffen werden, mit Ausnahme des Antimons, lösliche Verbindungen mit derselben geben. Ist neben Zinn, was nicht selten in Legirungen vorkommt, Wismuth enthalten, so ist vor dem Filtriren nicht mit reinem, sondern mit schwach durch Salpetersäure sauer gemachtem Wasser zu verdünnen, da sonst basisch salpetersaures Wismuth niederfällt. Das Zinnoxyd wird auf einem Filter gesammelt, nach dem Auswaschen getrocknet, vom Filter getrennt und in einen kleinen Porzellantiegel gebracht, das Filter für sich auf einem Deckel verbrannt und nachdem die Asche in den Tiegel zum Zinnoxyd gebracht worden, beide zusammen erhitzt und gewogen. Der Filterinhalt hat einen Zinngehalt von 78,62 %.

Das Zinn, im metallischen Zustande der Analyse dargeboten, lässt sich nur von Antimon nicht auf die angegebene Weise trennen. Bei Antimon ist die Trennung der beiden von einander und von Arsen angegeben. Mit Platin und Gold vorkommend lässt es sich ebenfalls nicht auf diese Weise trennen, in diesem Falle wird die Legirung in Königswasser gelöst, das Gold und Platin auf die angegebene Weise abgeschieden, und das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Ist alles Zinn als Oxyd vorhanden, so kann die Bestimmung auch durch Fällung als Oxydhydrat vorgenommen werden. Lösungen, welche Oxydul enthalten, werden mit Chlorgas behandelt oder mit chlorsaurem Kali gelinde erwärmt, um das Oxydul in Oxyd überzuführen. Die Lösung wird nun mit Ammoniak versetzt, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, welchen man durch Zutröpfeln von Salzsäure, welche letztere jedoch nur in geringem Ueberschusse anzuwenden ist, wieder auflöst. Hierauf setzt man eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Ammoniak oder schwefelsaurem Natron hinzu und erhitzt, bis alles Zinn als Zinnoxydhydrat niedergeschlagen ist. Man decantirt drei Mal durch ein Filter, bringt den Niederschlag auf dasselbe, wäscht vollständig aus, trocknet und glüht. Ist alles Zinn ausgefällt, so darf die vor dem Abfiltriren über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit, in eine erwärmte Lösung von salpetersaurem Ammoniak gegossen, keinen Niederschlag mehr geben.

Aus Lösungen von Zinnsalzen, sowohl Oxydul- als Oxydsalzen, kann vollständig, wenn sie vorher angesäuert wurden, durch Schwefelwasserstoff das Zinn als Schwefelzinn ausgefällt werden. Ist kein anderes Metall als Zinn, oder neben ihm nur Metalle der Eisengruppe, oder alkalische Erden oder Alkalien in Lösung, oder endlich sind die andern Metalle vorher abgeschieden worden, so kann das Zinn, auf diese Weise aus der Lösung gefällt, bestimmt werden. Auch aus Lösungen des Zinnoxyds in Alkalien (zinnsaurem Kali oder Natron) wird das Zinn als Schwefelzinn, nachdem sie vorher mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt wurden, durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Man leitet in die Lösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, bis dieselbe deutlich danach riecht und keine Vermehrung

des Niederschlags mehr erfolgt, bedeckt lose das Gefäss und lässt es stehen, bis der Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden ist, bringt den abgesetzten Niederschlag dann auf ein Filter, wäscht aus, lässt nur unvollkommen trocknen und bringt das feuchte Filter sammt Inhalt in einen Porzellantiegel, erwärmt diesen sehr gelinde, unbedeckt, bis sich der Schwefel entzündet, vermeidet, ehe der Schwefel gänzlich entwichen ist, zu starke Erhitzung, und giebt diese erst zuletzt und immer bei Zutritt der Luft zu dem Tiegelinhalte. Die erhitzte — geröstete — Masse ist Zinnoxyd, mit 78,62 % Zinngehalt.

Verbindungen des Zinnoxyds, welche durch Säuren nicht zersetzt werden, schmilzt man mit 3 Theilen Soda und ebensoviel Schwefel in einem Porzellantiegel und laugt die geschmolzene Masse mit Wasser aus. In der Lösung befindet sich das Zinn als Schwefelzinn-Schwefelnatrium, während die übrigen dem Zinn beigemengten Metalle als Schwefelmetalle zurückbleiben. Aus der Lösung wird das Schwefelzinn durch verdünnte Schwefelsäure gefällt und, wie oben angegeben, weiter behandelt.

Um Zinnoxydul neben Zinnoxyd in einer Lösung zu bestimmen, kann man auf die Weise verfahren, dass man die fragliche von überschüssiger Säure befreite Lösung in eine Flasche, die ganz damit gefüllt und gut verschlossen ist, bringt, und in dieselbe ein abgewogenes Stück metallischen Zinns einstellt und einige Zeit stehen lässt. Man habe Zinnchlorür und Zinnchlorid, letzteres nimmt Zinn auf, ebenfalls Chlorür bildend. Das Zinnstück wird herausgenommen, gut abgewaschen, getrocknet und wieder gewogen; der Gewichtsverlust entspricht dem von dem Chlorid aufgelösten Zinn (ein Aequivalent Zinnchlorid $Sn\,Cl_2$ nimmt ein Aequivalent Zinn auf, um Chlorür $Sn\,Cl$ zu bilden). Der Gewichtsverlust des Zinnstückes drückt also direct die Menge des Zinns aus, die sich als Chlorid in der Lösung befindet. War in einer andern Menge der Flüssigkeit der Gesammtzinngehalt bestimmt worden, so lässt sich durch Reduction auf gleiche Mengen und Abzug des erstgefundenen Zinns auch der Gehalt an Chlorür bestimmen. Diese Methode ist zu wissenschaftlichen Zwecken wohl nicht genau genug, ihrer Einfachheit wegen aber zu technischem Behufe ganz empfehlenswerth.

Es sind auch maassanalytische Methoden zur Bestimmung des Zinns angegeben worden, welche auf der Ueberführung des Zinnchlorürs in Zinnchlorid durch Oxydationsmittel beruhen.

Lenssen titrirt durch Iod in alkalischer Lösung und verfährt dabei auf folgende Weise. Das Zinnoxydulsalz oder Zinn wird in Salzsäure gelöst, am besten im Kohlensäurestrome (bei metallischem Zinn unter Zusatz von Platinblech), die Lösung mit weinsteinsaurem Natronkali und hierauf mit doppeltkohlensaurem Natron im Ueberschuss versetzt. Die klare Lösung wird mit etwas Stärkelösung versetzt und mit $^1/_{10}$ Normaliodlösung titrirt.

1 C. C. $^1/_{10}$ Normaliodlösung entspricht
$= 0{,}00944$ Grm. $SnCl_2$
$= 0{,}0059$ - Sn.

Nach *Löwenthal* und *Strohmeyer* versetzt man die Zinnchlorürlösung (5—10 C.C.) mit einer kochenden Lösung von Eisenchlorid und Salzsäure und titrirt das gebildete Eisenchlorür, nachdem man hat erkalten lassen und die Lösung mit Wasser verdünnt hat, mit Chamäleonlösung. Es muss nun ein Gegenversuch gemacht werden mit derselben Menge Wasser, welches man mit Eisenchlorid ähnlich färbt und dann mit so viel Chamäleonlösung versetzt, bis man dieselbe Färbung hat, wie bei der Hauptprobe. Man zieht die gebrauchte Chamäleonlösung von der beim ersten Versuche verwendeten ab und berechnet aus der Differenz den Gehalt an Zinn.

Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

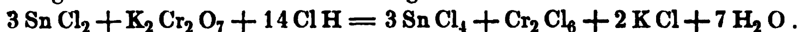


$$SnCl_2 + Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + Fe_2Cl_4,$$

d. h. 56 Eisen entsprechen 59 Zinn (2 Aequivalente Eisen auf 1 Aequivalent Zinn).

Der Titre der Chamäleonlösung wird dadurch bestimmt, dass man 0,2 Grm. frisch gefälltes Zinn im Kohlensäurestrome in Salzsäure im Platintiegel oder in einem Kolben unter Zusatz von etwas Platinblech löst, die Lösung mit Eisenchlorid im Ueberschuss versetzt und so lange Chamäleon zufliessen lässt, bis der letzte Tropfen die Flüssigkeit deutlich färbt. Auch hier muss eine Gegenprobe auf dieselbe Weise, wie oben bereits beschrieben, ausgeführt werden.

Nach *Goppelsröder* kann man den Gehalt des Zinnchlorürs an reinem Salz titrimetrisch auf folgende Weise bestimmen. In dem Kölbchen des *Bunsen*'schen Apparates zur Braunsteinbestimmung (Capitel X.) wird eine gewogene Menge saures chromsaures Kali in Wasser gelöst, der heissen Lösung Salzsäure und hierauf die gewogene Menge Zinnsalz zugefügt. Nach erfolgter Lösung wird weiter Salzsäure zugesetzt, zum Kochen erhitzt, das jetzt entwickelte Chlor in Iodkalium geleitet, und das dadurch frei gewordene Iod mit unterschwefligsaurem Natron titrirt:



$$3\,SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14\,ClH = 3\,SnCl_4 + Cr_2Cl_6 + 2\,KCl + 7\,H_2O.$$

Man kann auch das Zinnsalz und das saure chromsaure Kali in einer verschliessbaren Flasche in Salzsäure lösen, und hierauf Iodkalium im Ueberschuss zusetzen. Nach fünf Minuten langem Stehen wird das Iod mit unterschwefligsaurem Natron titrirt. — Die ganze Operation wird in der Kälte vorgenommen.

§ 87. Trennung und Bestimmung des Antimons.

Das metallische Antimon verhält sich gegen Salpetersäure wie das Zinn. Will man dasselbe auf diesem Wege von Metallen, mit welchen es legirt ist, scheiden, so darf die Legirung entweder nicht zugleich Zinn enthalten, oder der in Salpetersäure gebliebene Rückstand darf wenig-

stens nicht als Antimonoxyd betrachtet, und das Oxyd des Zinns muss von demselben geschieden werden. Die Scheidung des Antimons durch Salpetersäure ist weniger genau als die des Zinns, zu technischen Zwecken lässt sich jedoch diese Scheidungsmethode mit Recht als fördernd und hinlänglich sicher empfehlen. Der im Porzellantiegel erhitzte Rückstand ist antimonsaures Antimonoxyd mit 79,22 % metallischem Antimon.

In Antimonerzen kann der Antimongehalt nach *Becker* durch Schmelzen derselben mit 3 Theilen kohlensaurem Natron in 3 Theilen Schwefel auf die Weise bestimmt werden, dass die Lösung der Schmelze, welche alles Antimon enthält, mit Salzsäure zersetzt und das abgeschiedene Schwefelantimon als antimonsaures Antimonoxyd Sb_4O_8 bestimmt wird (siehe unten).

Befindet sich das Antimon in Lösung, so ist diese anzusäuern, zu verdünnen, nachdem man mit etwas Weinsäure versetzt hat, und Schwefelwasserstoff einzuleiten, welcher Schwefelantimon fällt, aus dem das Antimon zu bestimmen ist, wie im Nachfolgenden bei Trennung des Zinns von Antimon angegeben ist.

Antimon und Zinn lassen sich am vollständigsten auf nachfolgende Weise trennen.

Die Legirungen desselben werden fein geraspelt und mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. übergossen; ist die Oxydation beendigt, so wird das Gemenge der Oxyde durch Erhitzen von überschüssiger Salpetersäure befreit und zuletzt schwach geglüht. Die Lösung, das Trocknen und Glühen geschieht in einem geräumigen Porzellantiegel. Die geglühte Masse wird mit etwa der achtfachen Menge Natronhydrat in einen Silbertiegel gebracht, das etwa an den Wänden des Porzellantiegels Hängende wird mit Natronlauge nachgespült, im Silbertiegel auf dem Wasserbade eingetrocknet und dann das Ganze geschmolzen. Ist die Masse erkaltet, so wird sie in heissem Wasser aufgeweicht und die milchige Lösung mit Wasser verdünnt und etwa $^1/_3$ vom Volum des Wassers Alkohol von 0,83 spec. Gew. zugesetzt. Man lässt das Ganze bedeckt längere Zeit stehen, bringt den Niederschlag dann auf ein Filter und wäscht mit Weingeist von 0,83, dem ein gleiches Volum Wasser zugesetzt wurde, zuletzt aber mit noch etwas stärkerem nach, bis die letztabgelaufenen mit etwas Schwefelsäure versetzten Tropfen der Nachwaschflüssigkeit sich nicht mehr durch Schwefelwasserstoff trüben. Das Filtrat enthält das zinnsaure Natron, der Rückstand auf dem Filter ist antimonsaures Natron.

Aus dem erstern wird durch Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn gefällt und der Niederschlag behandelt, wie oben § 86 angegeben ist.

Der Niederschlag von antimonsaurem Natron wird auf dem Filter mit einem Gemische von Weinsäure und Salzsäure übergossen und das Filter mit einem verdünnten Gemische der beiden Säuren so lange ausgewaschen, bis die letzten Tropfen der sauren Flüssigkeit nicht mehr durch

Schwefelwasserstoff geröthet werden. Dann wird in die Lösung Schwefelwasserstoffgas geleitet, wodurch das Antimon gefällt wird. Der Niederschlag von Antimonpersulfid (vielleicht überschüssigen Schwefel enthaltend) wird bei 100° C. im Luftbade (s. Cap. I.) getrocknet, dann gewogen, das, was sich vom Filter leicht trennen lässt, in ein Becherglas gebracht, das Filter und was daran hängen blieb zurückgewogen, so dass man das Gewicht des im Becherglase Befindlichen genau erfährt, dann dies mit schwefelsäurefreier starker Salpetersäure übergossen und, sobald die Masse die orangegelbe Farbe verloren hat und nur noch schwefelgelbe Theilchen darin erscheinen, mit Weinsäure versetzt, verdünnt und filtrirt. Das auf dem Filter Bleibende ist Schwefel, der ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen wird. In der mit Weinsäure versetzten Flüssigkeit ist neben der Antimonsäure Schwefelsäure enthalten, die durch Chlorbaryum gefällt und nach der in Cap. VI. bei Schwefelsäure angegebenen Methode bestimmt wird. Man berechnet aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts den Schwefelgehalt, addirt das Gefundene zu dem direct gewogenen Schwefel, zieht von dem mit Säure behandelten Theile des Schwefelantimons ab und findet so den Antimongehalt in diesem Theile, aus welchem man denjenigen im ganzen Niederschlage leicht berechnen kann.

Es kann bei dieser Behandlung des Schwefelantimons geschehen, dass die Salpetersäure allen Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt, ohne Schwefel zurück zu lassen, in welchem Falle man nur aus dem schwefelsauren Baryt den Schwefel zu bestimmen hat.

Hat man Zinn und Antimon als Oxyde, so bleibt sich die Methode der Scheidung gleich, es ist nur natürlicherweise das Behandeln mit Salpetersäure, wie es die Metalle bedürfen, zu ersparen.

Die Schwefelmetalle können ebenfalls durch Salpetersäure oxydirt und dann auf angegebene Weise getrennt werden.

Man kann auch das Schwefelantimon durch vorsichtiges Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure in einem Porzellantiegel und nachherigem Glühen in antimonsaures Antimonoxyd (Sb_4O_8) überführen und aus dem Gewichte desselben den Antimongehalt berechnen. Dasselbe enthält 79,22 Proc. Antimon.

Eine maassanalytische Bestimmung des Antimons nach *Fr. Mohr* beruht auf der Oxydation des Antimonoxyds zu Antimonsäure in alkalischer Lösund durch Iod. *Fresenius* empfiehlt auf folgende Weise zu operiren: Man löst eine Menge, circa 0,1 Grm. Antimonoxyd entsprechend, in ungefähr 10 C. C. Weinsäure und Wasser, setzt dann soviel einer Lösung von kohlensaurem Natron hinzu, dass die Flüssigkeit etwa neutral ist. Jetzt setzt man 20 C.C. einer kalt gesättigten Lösung von doppelt kohlensaurem Natron zu, dann zu der klar gebliebenen Flüssigkeit etwas Stärkekleister und lässt endlich titrirte Iodlösung eintröpfeln, bis die Flüssigkeit beim Umrühren eben blau bleibt. Der Umstand, dass die Färbung bald

darauf wieder verschwindet, darf nicht veranlassen, dass man mehr Iodlösung zusetzt.

2 Aequivalente verbrauchten Iods entsprechen 1 Aequivalent Antimonoxyd.

Nach *Schneider* bestimmt man die Menge Schwefelwasserstoff, welche aus Schwefelantimon mit Salzsäure entwickelt wird. 3 Aequivalente Schwefelwasserstoff entsprechen 1 Aequivalent Antimon. Man benutzt hierzu nebenstehenden Apparat (Fig. 65).

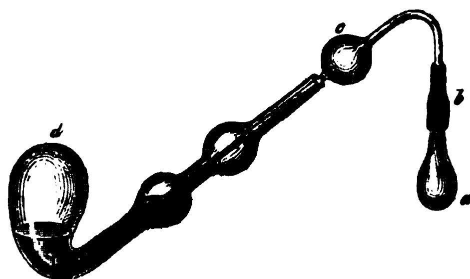


Fig. 65.

Die abgewogene Menge Schwefelantimon wird in das Kölbchen *a*, welches je nach der Menge Schwefelantimon von verschiedener Grösse gewählt wird, gebracht und mit Salzsäure vermischt. Das Kölbchen wird nun durch die Kautschukröhre *b* mit der gebogenen Pipette *c* verbunden, letztere taucht in die Retorte *d*, worin die Absorption des Schwefelwasserstoffgases erfolgt. Das Erwärmen des Kölbchens muss selbstverständlich vorsichtig regulirt werden, damit die Entwickelung nicht zu rasch und auch nicht zu langsam vor sich geht.

Der Schwefelwasserstoff wird nun auf folgende Weise bestimmt. Man bringt die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit mit überschüssiger arsenigsaurer Natronlösung, deren Gehalt bekannt ist, zusammen, und fügt Salzsäure bis zur deutlich sauern Reaction hinzu. Man verdünnt die Lösung auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt durch ein trocknes Filter und bestimmt in einem abgemessenen Theile des Filtralts nach Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron den Rest der arsenigen Säure mittelst Iodlösung. Die ursprünglich angewandte Lösung von arsenigsaurem Natron ist mit Iodlösung titrirt worden, die Differenz der beiden verbrauchten Iodmengen giebt uns den Gehalt an Schwefelwasserstoff an. Einfacher ist es, die arsenigsaure Natronlösung direct in die Vorlage *d* zu bringen, im Uebrigen aber wie angegeben zu verfahren.

Je 2 Aequivalente Iod entsprechen 3 Aequivalenten Schwefelwasserstoff, denn 1 Aequivalent arsenige Säure zersetzt einestheils 3 Aequivalente Schwefelwasserstoff, anderntheils verlangt es 2 Aequivalente Iod, um in Arsensäure überzugehen.

§ 88. **Trennung und Bestimmung des Arsens.**

Die Scheidung des Arsens von Antimon, seien die Metalle mit einander legirt, oder ihre Oxyde oder ihre Schwefelverbindungen mit einander gemengt, geschieht ganz wie die des Zinns und Antimons. Man hat die Oxyde oder erzeugt sie durch Einwirkung starker Salpetersäure, trocknet ein — aber sie werden nicht geglüht — schmilzt sie mit Aetznatron im Silbertiegel, weicht auf, löst mit Wasser und Weingeist, wie im vorangegangenen § angegeben und fällt aus der Lösung des arsensauren Natrons die Arsensäure mit einem Bittererde- und Ammoniaksalze, wie Cap. VI. bei arseniger Säure angegeben wurde.

Nach *Bunsen* werden Arsenik und Antimon sicher und scharf nach folgendem einfachen Verfahren getrennt. Die bei der Analyse erhaltenen Sulfide beider Metalle werden auf dem Filter mit Kalihydratlösung, die aus mit Alkohol gereinigtem Kalihydrat bereitet ist, gelöst und in die Lösung sammt den eingedampften Waschwassern, welche etwa 100 C.C. betragen und die sich in einem Porzellantiegel befindet, so lange Chlorgas eingeleitet, bis alles Alkali zersetzt ist. In den auf dem Wasserbade erwärmten Tiegel bringt man nun allmählich concentrirte Salzsäure in grossem Ueberschuss, dampft zur Hälfte ab, setzt wieder concentrirte Salzsäure zu und dampft abermals zur Entfernung des Chlors auf die Hälfte bis ein Drittel ein. Der Rückstand lässt sich jetzt mit sehr verdünnter Salzsäure zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdünnen, zu der für jedes Decigramm oder weniger der darin erwarteten Antimonsäure 100 C.C. frisch bereitetes und gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser gesetzt wird, wodurch sogleich oder nach kurzer Zeit ein Niederschlag von Antimonpentasulfid entsteht. Sobald der Niederschlag sich reichlich ausgeschieden hat, wird durch einen kräftigen Luftstrom, der durch die bedeckt gehaltene Flüssigkeit getrieben wird, der Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs verjagt, was nach 15 bis 20 Minuten vollständig erreicht ist. Der Niederschlag wird jetzt auf ein gewogenes Filter gebracht und der Reihe nach, mittelst der Luftpumpe, acht- bis zehnmal mit Wasser, zweimal mit Alkohol und viermal mit Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder dreimal mit Alkohol ausgewaschen. Bedeckt man jetzt den Trichter mit einem Kölbchen, welches heisses Wasser enthält, während noch Luft durchgesaugt wird, so ist der Niederschlag nach einer Stunde so weit getrocknet, dass er sofort bei 110° von den letzten Spuren Wasser befreit und gewogen werden kann. Er enthält 60,39 Proc. Antimon. In dem Arsensäurefiltrate findet sich keine Spur Antimon, dahingegen kann der Antimonniederschlag noch unbedeutende Spuren von Arsen enthalten.

Sollen dieselben noch berücksichtigt werden, dann muss die Scheidung mit dem nur mit Wasser gewaschenen Niederschlage wiederholt werden, indem man denselben wieder in Kali löst und wie Anfangs verfährt. Das Filtrat, welches die Arsensäure enthält, wird mit einigen

Tropfen Chlorwasser auf dem Wasserbade erwärmt, dann unter weiterem Erwärmen und zuletzt während des Erkaltens Schwefelwasserstoff durchgeleitet, so dass ein grosser Ueberschuss desselben stets vorhanden ist. Nach eintägigem Stehen wird der Niederschlag, welcher aus Arsenpentasulfid und wenig Schwefel besteht, auf ein gewogenes Filter gebracht und gerade so wie der Antimonniederschlag behandelt. Nach dem Trocknen bei 110° enthält derselbe 48,35 Proc. Arsen.

Sind Arsen, Zinn und Antimon gleichzeitig vorhanden, so werden dieselben mit Salpetersäure zuerst oxydirt und die erhaltenen Oxyde wie vorhin mit Natronhydrat in einem Silbertiegel geschmolzen. Bei der weiteren Behandlung mit Wasser und Alkohol bleibt antimonsaures Natron zurück, während arsen- und zinnsaures Natron in Lösung gehen. Ersteres wird wie beim Antimon angegeben bestimmt. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag von arsensaurem Zinnoxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 80° in die Schwefelverbindungen übergeführt, welche abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet werden. Ein gewogener Theil derselben wird in dem Kugelapparate in einem Strome von Schwefelwasserstoff erhitzt, wie in Cap. VI. bei der Bestimmung der arsenigen Säure und Arsensäure angegeben ist und die Bestimmung nach der dort beschriebenen Weise vorgenommen.

Ist Zinn und Arsen zusammen in einer Legirung oder sind die Oxyde derselben gemengt, so schmilzt man dieselben (die Legirung feingeraspelt) mit der 5fachen Menge trocknen kohlensauren Natrons und ebensoviel Schwefel in einem Porzellantiegel zusammen, bis alles Schäumen aufgehört hat und die Masse dünnflüssig geworden ist. Man löst in Wasser mit Unterstützung von Wärme und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Chlorwasserstoff und sammelt den dadurch entstandenen Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn aus, trocknet ihn bei 100° C. und verfährt damit wie vorhin angegeben.

XIIII. Capitel.

Anhang zu den Trennungen und Bestimmungen der Metalle.

Wolfram.

§ 89. Das Mittel zur Erkennung und Nachweisung der Wolframsäure findet sich in Cap. III. bei Untersuchung auf die Säuren.

Die Bestimmung des Wolframs erhält technische Bedeutung, seit

viel Wolfram mit Eisen zusammengeschmolzen zu Wolframstahl verarbeitet wird. Es lässt sich die Scheidung und Bestimmung des Wolframs auf folgende Weise ausführen.

Man löst eine abgewogene Menge der Legirung in Salpetersäure, der etwas Salzsäure zugesetzt wird und dampft zur Trockne auf dem Wasserbade ab. Den Rückstand behandelt man mit Wasser, das mit Salzsäure etwas angesäuert ist, und wäscht mit starkem Weingeist den auf ein Filter gebrachten Rückstand aus. Er enthält die Wolframsäure. Nach dem vollständigen Trocknen und Erhitzen der blassgelben oder grünlichgelben Masse (rostgelbe Farbe verriethe, dass Eisen beim Niederschlage geblieben ist) wird sie mit Ammoniak übergossen und längere Zeit damit digerirt, dies löst die Wolframsäure auf. War Kiesel in der Verbindung, so bleibt dies als Kieselsäure zurück. Die ammoniakalische Lösung der Wolframsäure wird auf dem Wasserbade eingedampft und zuletzt in einem Platintiegel zum Glühen erhitzt; es entweicht das Ammoniak und die Wolframsäure bleibt zurück, ihr Gehalt an metallischem Wolfram entspricht 80,05 %.

Aus seinen Erzen, besonders aus dem häufiger vorkommenden Wolfram, kann zur Gehaltsbestimmucg die Wolframsäure auf folgende Weise abgeschieden werden.

Man digerirt das fein gepulverte Mineral längere Zeit mit ziemlich starker Salzsäure unter öfterem Schütteln und öfterer Erneuerung derselben und zuletzt unter Zusatz von etwas Salpetersäure, bis die Säure Eisen und Mangan ausgezogen hat und der Rückstand in ein gelbes Pulver verwandelt ist. Letzteres löst man in Ammoniak, filtrirt und fällt aus der kochenden Lösung mit einer stärkeren Mineralsäure die Wolframsäure, welche durch fortgesetztes Kochen am Ende gelb und pulverig wird, aus. Diese wird nun auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen und giebt den Gehalt des Minerals an Wolframsäure an. Die Resultate sind in den meisten Fällen genügend.

Es kann das Mineral auch durch Schmelzen bei Rothglühhitze mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und Salpeter aufgeschlossen werden. Es bildet sich in Wasser lösliches wolframsaures Natron (WO_4Na_2), aus welchem durch Kochen mit Salz- oder Salpetersäure unreine Wolframsäure (WO_3) niedergeschlagen wird. Diese wird nun in Ammoniak gelöst und wie oben weiter verfahren.

XIV. Capitel.

Die bekannten technisch gebrauchten Metalllegirungen zur Orientirung und Nachhülfe bei Analysen von Metallgemischen.

A. Kupferhaltige*) Legirungen.

I. Messing.

a) Rothguss oder Rothkupfer.

		Kupfer	Zink	Zinn	Eisen
1)	Pinchbeck	93,6	6,4		
	Axenlager, österreichisch . . .	92,5	7,5		
2)	Orëide, französisch	90,0	10,0		
	oder.	85,5	14,5		
	Tournay's Legirung für Schmuck. .	82,54	17,46		
	Feinste Gusswaaren-Blätterabgüsse englisch	86,38	13,61		
	Die imitirte Legirung nach *Halberland*	87,0	13,0		
	Talmigold	86,4	12,2	1,1	0,3
	Similor oder Mannheimer Gold, ausserdem 0,62 % Zinn.	89,44	9,93	Arsen	
	Tissier's Knopfmetall	97,0	2,0	1,0	
3)	Tombak im Allgemeinen	71,5-91	28,5-9		
	Vergoldete Waaren nach *d'Arcet* . .	82,3	17,7		
	Tombak von der Oker bei Goslar .	85,0	15,0		
	Pariser Schmucksachen, Tombak von *Hegermühle*	85,3	14,7		
	Vergoldete Waaren von Hannover .	86,0	14,0		
	Rother Tombak, in Paris aus Iserlohn	92,0	8,0		
	Rother Tombak, Wien.	97,8	2,2		
	Lüdenscheider Knopfblech, 3löthig .	99,15	0,85		
	- - 6löthig .	84,21	15,79		
4)	Bronzepulver für Lithographen . .	83-99	17-1		
	Goldschaum, Blattgold	84,6	15,4		
	Wiener Blattgold, gem. Juweliergold, 9löth. Messing von Lüdenscheid . .	77,9	22,1		

*) Bei Zusammenstellung der kupferhaltigen Legirungen wurde wesentlich das Buch von Dr. *C. Bischoff:* »Das Kupfer und seine Legirungen, Berlin 1865«, benutzt.

b) Gelbguss oder Gelbmessing.

		Kupfer	Zink	
5)	Walz- und Hammermessing, Iserlohn und Romilly	70,1	29,9	
	12löthiges Messing, Lüdenscheid	72,73	27,27	
	Chrysorin	72,0	28,0	
	Ordinäres aber noch brauchbares Messing, 16löthiges von Lüdenscheid	66,6	33,4	
	Robierre's Mess. zu Schiffsbeschlägen, Münzmetall	74,62	25,38	
	Unbrauchbares Schiffsmessing	59,5	40,5	
				Eisen
	Gedge-Legirung für Schiffsbeschläge Aichmetall, Sterrometall	60,0	38,2	1,8
	Drahtmessing, gutes	65,4	34,6	Blei
	Drahtmessing, schlechtes u. brüchiges	65,5	32,4	2,1
				Zinn u. Blei
	ebensolches von Gemappe	64,2	33,1	2,7
	Sehr zähes Messing nach *Storer*	54,0	46,0	
	oder	54,9	45,1	
6)	Schmiedbares Messing nach *Mechts*	65,0	34,76	
	oder	60,16	39,71	
	Nachbildungen desselben	60,0	40,0	
	oder	63,5	36,5	
	oder	66,0	34,0	
	oder nach *Kessler*	58,33	41,77	
	bis	67,54	38,46	
7)	Chrysorin nach *Rauchenberger*	66,7	33,3	
	Prinzmetall oder Bristol-Metall	75,7	24,3	
	oder	67,2	32,8	
	oder	60,8	39,2	
	Mosaisches Gold	65,3	34,7	
8)	Messingschlagloth	33,34	66,66	
	bis	61,25	38,75	
9)	Sin chu, japanische Legirung	10	5	
		10	2,7	

c) Weissmessing.

		Kupfer	Zink
1)	Bathmetall	55,0	45,0
	Platine	43,0	57,0
2)	Lüdenscheider Knopfmetall	20,0	80,0
	Mallet's Messing, welches Eisen gegen Rost schützt	25,4	74,6

II. Bronzeartiges Messing.

a) Tombakähnliche.

		Kupfer	Zink	Zinn
1)	Französischer Tombak	80	17	3
2)	Goldähnliche Bronze	89,97	9,96	0,07
3)	do. do. zu Schmucksachen .	82	17,5	0,5
4)	Talmigold	86,4	12,2	1,1

b) Statuenbronze, neuere.

(Untersuchungen auf Veranlassung des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen.)

Untersuchte Statuen	Kupfer	Zink	Zinn	Blei	Eisen	Nick.	Ant.
1) Der Schäfer am Teiche beim neuen Palais zu Potsdam v. J. 1825:							
a) nach Dr. *Ziurek* .	88,68	1,28	9,20	0,77			
b) *Reimann*	89,20	1,12	8,86	0,51	0,18		
2) Bacchus im sicil. Garten zu Potsdam v. J. 1830:							
a) nach Dr. *Ziurek* .	89,34	1,63	7,50	1,21	0,18		
b) *Olshausen* . . .	88,23	2,25	7,09	1,63	0,31	0,08	Spur
3) Germanicus zu Charlottenhof b. Potsd. 1820, gegoss. v. *Hopfgarten*:							
a) nach *Tieftrunk* . .	89,78	2,35	6,16	1,33	—	0,27	
b) nach *Reimann* . .	89,30	2,44	6,96	0,62	0,08		
4) Grosse Kurfürst z. Berl. vom Jahre 1703:							
a) nach Dr. *Finkener* .	89,09	1,64	5,82	2,62	0,13	0,11	0,60
b) Dr. *Weber* . . .	87,91	1,38	7,45	2,65		0,20	Spur
5) Von den Sclaven unter dem gr. Kurfürsten:						Nickel u. Zink	
a) n. Prof. *Rammelsberg*	90,55	—	7,50	0,73	0,25	0,40	—
						Nickel	
b) Dr. *Finkener* . .	88,92	0,48	7,54	1,10	0,06	0,21	0,13
6) Bronze aus Augsburg aus d. 16. Jahrhundert:							Schwef.
a) n. Dr. *Rammelsberg*	89,43	—	8,17	1,05	0,34	0,19	—
b) Dr. *Hampe* . . .	90,37	—	6,90	2,55	Spur	Spur	0,08
7) Bronze v. alten Gräbern in der Nähe v. Augsb.:							
nach Dr. *Weber* . .	94,74	0,54	1,64	0,24	—	0,71	0,84

	Kupfer	Zink	Zinn	Blei	Eisen	Nick.	Ant.
8) Diana im Hofgarten zu München:							
a) nach *Tieftrunk* . .	77,03	19,12	0,91	2,29	0,12	0,43	—
b) Dr. *Hampe* . . .	76,90	19,69	2,64	2,68	0,17	0,10	—
9) Figur im Residenzh. z. München v. J. 1600:							
a) n. Dr. *Sonnenschein*	92,88	0,44	4,18	2,31	0,15	—	—
b) Dr. *Hampe* . . .	91,84	—	5,64	2,46	0,08	0,12	—
10) Mars u. Venus, Gruppe in München v. J. 1585:							
nach Dr. *Weber* . .	94,12	0,30	4,77	0,67	—	0,48	—

c) Compositionen für kleinere Gegenstände, die vergoldet werden sollen, nach *d'Arcet*.

	Kupfer	Zink	Zinn	Blei
1)	63,70	33,55	2,50	0,25
2)	64,45	32,44	0,25	2,86
3)	77,50	18,00	3,00	1,50
4)	78,47	17,23	2,87	1,43
5)	78,84	17,30	0,96	2,90
6)	78,00	18,00	2,00	2,00
7)	70,90	24,05	2,00	3,05
8)	72,43	22,75	1,87	2,95
d) Messingdraht und Messingblech.				
Draht von England	70,29	29,36	0,28	0,17
- - Augsburg	71,89	27,63	—	0,85
- - Hegermühle	70,16	27,45	0,20	0,79
Blech von Gemappe	64,60	33,70	1,40	0,20
- - Stolberg bei Aachen . .	64,80	32,80	2,00	0,40
e) Weisses Knopfmetall v. Bristol	57,9	36,8	5,3	
- - - -	61,12	36,11	2,77	
Jackson's Blechmetall	63,88	30,55	5,55	
- -	63,01	35,61	1,39	
f) Bidery	48,50	33,32	6,06	12,12
g) Neugold	58,71	33,03	5.50	2,75
h) Potin oder Hartmetall.				
1) Potin nach *Berthier*	71,9	24,9	1,2	2,0
2) Iserlohner gegossene, dann gedrehte Waaren	64,2	34,6	0,2	2,0
oder	61,6	35,3	0,6	2,5

	Kupfer	Zink	Zinn	Eisen
3) Iserlohner vergoldete Gusswaaren .	63,7	33,5	2,5	0,3
oder	64,5	32,4	0,2	2,9
4) Schwarzwälder Uhrräder n. *Faisst* .	60,66	36,88	1,35	0,74
und	66,06	31,46	1,43	0,88
5) Als Oreïde verbrauchtes Metall von spec. Gewicht 8,79 nach *Bruns* .	68,21	31,52	0,48	0,24
			Blei	
6) Messing von Oker am Harze nach *Strenz*	64,24	37,27	0,59	0,12
			Zinn	Blei
i) Nägel zu Schiffsbeschlägen .	63,60	25,00	2,60	8,80

k) Hartloth.

	Kupfer	Zink	Zinn	Eisen
1) Gelb, strengflüssig	53,30	43,10	1,30	0,30
2) Halbweiss, leichtflüssig	44,00	49,90	3,30	1,20
3) Weiss, sehr leichtflüssig	57,44	27,98	14,58	—
4) Schlagloth	63,3	46,7	—	—

Legirungen zum Löthen von:

	Kupfer	Zink	Zinn	Blei	Messing
5) Glockenmetall	10	—	15	—	20
6) Messing	$1^1/_2$	6	—	—	10

III. Lagermetalle und Legirungen für Gusswaaren, Maschinentheile etc.

a) Legirungen aus Kupfer, Zink und Zinn.

	Kupfer	Zink	Zinn
1) Legirungen für verschiedene Theile an Locomotiven und anderen Dampfmaschinen.			
Lagermetall für die Gabel der Schieberbewegung an einer holländischen Locomotive	85,25	2,0	12,75
Lagermetall für Locomotivkolben zu Seraing	89	9	2
Lager der Locomotivaxen d. franz. Nordbahn	82	8	10
Lagermetall für Locomotiven nach *Calvert & Johnson*, ausserordentlich hart. . . .	87,05	5,07	7,88
Lager an Eisenbahnwagen	78	2	20
desgl. fast ebenso brauchbar, etwas porös im Bruch	97,2	2,5	—
Lafond, Werkführer einer Giesserei zu Aubin, empfiehlt für Locomotiven und andere Maschinen folgende, von ihm erprobte Legirungen:			
Lager für Treibräder, weiss, feinkörnig, sehr hart, gut zu drehen und zu feilen; auch zu Dampfpfeifen, die sehr hellen Ton geben	80	2	18
Dampfpfeifen mit etwas dumpferem Tone .	81	2	17

	Kupfer	Zink	Zinn
Lenkstangenlagerfutter, röthlich, dicht, sehr hart, bedürfen eines grössern Kupferzusatzes, um das Metall weniger spröde zu machen, da sonst die Lagerfutter durch den Druck der Lenkstangen zerbrechen .	82	2	16
Pumpencylinder, Ventilgehäuse, Hähne, blassroth, gut zu feilen und zu poliren .	88	2	10
Excentricringe	84	2	14
Stopfbüchsen für Kolbenstangen einer belgischen Locomotive	90,2	6,3	3,5
Maschinentheile, die Stössen ausgesetzt sind, Cylinderkolben, Stützen, Pumpenstiefel .	74,1	22,2	3,7
Theile, die auf Eisen angegossen werden und festsitzen müssen	78,7	15	6,3
Axenlager, Zapfenlager, Excentricringe, Lagerfutter u. dergl.	83,7	2,1	14,2
	85,5	2,1	12,8
	83,7	7,5	8,8
	67,6	4,4	28,0
Dampfkolben an Locomotiven	88,5	8,9	2,6
Schraubenmuttern an groben Gewinden . .	86,2	2,4	11,4
Wagenradbüchsen	87,7	2,6	9,7

	Kupfer	Zink	Zinn	
Dampfschieber . . . . . . a.	81,9	3,3	14,8	—
				altes Messing
b.	67,8	—	10,2	22
Pumpenkörper, Hahnen und Ventilgehäuse	87,7	10,7	1,6	
Stopfbüchsen, Ventilkugeln u. Ventilkegel, Hahnenwirbel . . .	86,2	3,6	10,2	
Hartlager und Excentricringe . .	90	—	10	
Sogenanntes Messing:				
1. Qualität	81	14,3	4,7	
2. -	80	16	4	
				alte Messingröhren
3. -	20	—	2	78
Conus und Flantschen, welche an altes Kupfer anzulöthen sind .	89,3	10,7	—	
Kolbenringe, Maschinen- und Wagenaxenlager	Messingspähne 94		Kupferspähne 6	

	Kupfer	Zink	Zinn
2) Abstreichmesser oder Rakel, mit denen von den Walzen der Kattundruckmaschinen die Farbe abgestrichen wird, in Frankreich und England nach *Berthier*	80,5	10,5	8
Ebensolche aus Dresden, sehr elastisch, von der Farbe wenig angegriffen, messinggelb, nach wiederholtem Umschmelzen weiss und sehr spröde, scheinen also durch schnelles Abkühlen hämmerbar und dunkelfarbig geworden zu sein	85,8	9,8	4,9
3) Gegossene Schaufeln	50	33,6	16,4
4) *Jackson*'s Metall für Bleche, bei deren Verarbeitung Durchschnitte und Gesenke zur Anwendung kommen sollen, die also sehr geschmeidig sein müssen	71,1	24,4	4,5
oder	71,1	27,7	1,2
5) Räder, in die Zähne geschnitten werden	88,8	2,7	8,5
6) Feine Gewichte, Reisszeuge und Wagebalken	90	2	8
7) Legirung für Mess- u. andere mathematische Instrumente, von der Commission zur Herstellung neuer englischer Standard-Yards vorgeschlagen, weil sie weniger als andere Metalle durch Temperaturdifferenzen einer Veränderung unterworfen ist	82,1	5,1	12,8
8) Legirungen zu feineren Gusswaaren und Luxusartikeln, auch unter dem Namen Mannheimer Gold, von hochgelber Farbe	79,1	7,8	13,1
oder: Similor schön rothgelb nach *Prechtl*	83,7	9,3	7,0
Gemeines Juweliergold	77,2	7,0	15,8
Soll es eine feine Politur erhalten, so wird anstatt des Zinns eine Mischung von Blei und Antimon angewendet, deren Verhältniss nicht angegeben ist.			
Tombak, als solcher geht eine Legirung aus	89	5,5	5,5
9) Scheidemünze in Frankreich seit 1852, in Schweden seit 1855	95	1	4
In Dänemark seit 1855	90	5	5
Medaillenbronze	97	2	1
In einzelnen Fällen fehlt das Zink ganz und wird durch Blei oder Antimon ersetzt.			
10) Maschinentheile, Lager, Lagerfutter; man schmilzt das Kupfer, setzt dann das Zinn, zuletzt das Blei hinzu	66,7	Blei 18,7	14,6

	Kupfer	Antimon	Zinn
11) Ventilkugeln u. andere Theile, an denen Löthungen mit Schlagloth zu machen sind; geschmeidig, roth, feinkörnig, nach *Lafond*	87	1	12
12) Dampfpfeifen	80	2	18
Schliesslich würde der quantitativen Zusammensetzung nach noch eine Legirung hergehören, die allerdings weder Zinn noch Zink enthält, sondern in welcher diese Metalle durch Blei und Antimon vertreten sind, nämlich			Blei
13) ein: Spiegelmetall	80,84	8,43	9,04

b) Legirungen aus Kupfer, Zink, Zinn und Blei.

	Kupfer	Zink	Zinn	Blei
14) Verschiedene Maschinentheile, Lager und Lagerfutter, Excentricringe etc.	74,5	8,9	9,5	7,1
Lagermetall *Dysiot*	62,30	9,20	10,42	17,75
Stephenson's Lagermetall für Locomotiven	79	5	8	8
Dampfkolben an Locomotiven . . .	84	8,4	2,9	4,7
Blasrohrapparate, Spülpfropfen, Zwischenringe um die Heizthüren der Locomotiven	90,5	5,4	2,7	1,4
Gegenstände, die eine höhere Temperatur auszuhalten haben; nach belgischen Erfahrungen	90,7	5,3	2,7	1,3
Verschiedene Gegenstände des Maschinenbaues	74	1	10	15
Desgl. schön goldfarbig, sehr brauchbar	74	10	1	15
Desgl. etwas härter, viel versprechend	70	10	10	10
Gegenstände, die Stösse u. sehr starke Reibung auszuhalten haben, nach *Lafond*	83	1,5	15	0,5
15) Nägel zu Schiffsbeschlägen, die den Einwirkungen des Wassers widerstehen, nach *Percy*	63,6	24,6	2,6	8,7
Dagegen wurden von Seewasser stark angegriffen Nägel aus	52,7	41,2	—	4,7
16) Genfer Compositionsfeilen, die beim Poliren kleiner metallener Gegenstände zum Auftragen von Polirroth				

	Kupfer	Zink	Zinn	Blei
dienen und von silberweisser Farbe sind, nach *Vogel*	64,4	80	17,6	8,6

Vogel bildete sie nach verschiedenen Verhältnissen nach, indem er die Metalle unter Boraxdecke schmolz und in Stangenform goss. Die von ihm als für Feilen am geeignetsten bezeichneten Legirungen sind gelblichweiss, sehr spröde und sehr hart, dass sie weichen Gussstahl ritzen.

	Kupfer	Zink	Zinn	Blei
17) Bidery, zu ostindischen Vasen . . .	48,5	32,8	6,6	12,1
18) *Thomson*'s Glockenmetall	80	5,6	10,1	4,3
19) Chinesische Metallbronze zu Beschlägen, weiss wie Neusilber, nimmt gut Politur an, ist sehr fest und gut zu giessen	72,5	14,3	4,7	18,5

	Kupfer	Antimon	Zinn	Blei
20) Für Axenlager, Excentricringe, Büchsen, Schiebeventiele u. s. w. bewährte sich im Gebrauch bei belgischen Locomotiven eine Legirung, in der das Zink durch Antimon ersetzt wird	80	2	16	2
21) Walzen für Kattundruckmaschinen .	8	17	65	10

	Kupfer	Wismuth	Zinn	Zink
22) Schlagloth für Hartlöthungen nach *E. Hery*	72	6	4	18

	Kupfer	Zinn	Blei
23) Legirungen zu Metallsärgen von *J. Rettus*. Oxydirt sich nicht und ist sehr compact	1	$2^2/_3$	3

	Kupfer	Zink	Blei
24) Goldähnliche Legirung zu Uhrenschlüsseln, Ketten etc.	58,86	40,22	1,9

	Kupfer	Aluminium
25) Aluminiumbronze	89,3	10,5

c) Eisenhaltige Legirungen.

	Kupfer	Blei	Antim.	Nickel u. Eisen
26) Stempelschuhe, für die Pochstempel der Lauterthaler Pulvermühle, aus einer Speise von der Altenauer Silberhütte mit Zusatz von Glimmerkupfer (daher der Gehalt an				

	Kupfer	Blei	Antim.	Nickel u. Eisen
Nickel) gegossen, hatten harte u. weiche Stellen und sollen dadurch den Grund zu wiederholt vorgekommenen Explosionen gelegt haben, die wenigstens, seit man die Legirung durch Bronze ersetzt hat, nicht ferner vorgekommen sind. Sie bestehen aus . . .	64,9	11,1	19,3	5,5
		Zink	Zinn	Eisen
27) Lagermetall für Treibaxen in englischen und belgischen Locomotiven	89	7,8	2,4	0,8
			Blei	
28) Zapfenlagermetall von Rothehütte im Harz, nach *Blaud*	81,17	15.2	14,6	0,9

	Kupfer	Zink	Zinn	Blei	Eisen
29) Axenlager einer engl. Locomotive, die ausgezeichnete Dauerhaftigkeit durch mehrjährige Erfahrung erprobt .	73,5	9,5	9,5	7,5	0,5
30) *Stephenson*'s Kolbenringe von Locomotiven	84	8,3	2,9	4,3	0,4
Man muss (nach *Mittenzwei*) zuerst die 3 leichtflüssigen Metalle zusammenschmelzen u. dem mit dem Eisen geschmolzenen Kupfer zusetzen, wodurch das Metall sehr dicht, gleichförmig und feinkörnig wird; setzt man sie einzeln zu Kupfer, so verbinden sich, namentlich Blei, schlecht damit.					
31) Zapfenlager nach *Stolber*, sehr gerühmt	72.4	20.9	4,7	1,5	0.5

32) Kara kane, Glockenmetall, japanesische Legirung.

	Kupfer	Zinn	Eisen	Zink	Blei
1. Qualität	10	4	$^1/_2$	$1^1/_2$	—
2. -	10	$2^1/_2$	—	$^1/_2$	$1^1/_3$
3. -	10	3	$^1/_2$	1	2
4. -	10	2	—	—	2

	Kupfer	Zinn	Zink	Blei	Antimon	Weissblech
33) Lagermetalle für Dampf- und andere Maschinen v. *H. Wagner*.						
1) namentlich Mahlgänge .	0,5	18	24	4,5	3	0,5
2) namentlich Mahlgänge .	1	—	—	8	1	—
3) namentlich Nassmühllager . . .	—	—	5	5	1	Messing 1
4) zarte, weiche Lager. . .	1	3	5	3	1	—
	—	—	5	5	—	2
34) Legirung von sehr grosser Festigkeit, grösser als die des besten Schmiedeeisens	60	—	38	—	Gusseisen 2	Borax 1/4

IV. Legirungen, vorherrschend aus Kupfer und Zinn.

a) Glockenmetalle und ähnliches.

	Kupfer	Zinn
Glockenmetall, beste Mischung	78-80	22-20
Andere Speise	60	40
Schweizer Uhrglocken, äusserst klingend, sehr spröde, fast weiss	75,2	24,8
Iserlohner, grössere Glocken, Hausglocken, Cymbeln . Ebenso eine Glocke v. Reichenhall, 300 J. alt, sp. G. 8,7	80	20
Glockenmetall, bleich, Klang des Silbers	40	60
Thurmglocken, Gong-Gongs, deutsche Becken . . .	78	22
Eine grosse Thurmglocke aus Reichenhall, 600 Jahre alt, spec. Gew. 9,1	76,2	23,8
Uhrglocken in Iserlohn	75-73	25-27

	Kupfer	Zinn	Blei	Zink	Eisen	Silber
Türk. Becken, nach *Fleck*, spec. Gew. 8,94 . .	78,55	20,28	0,54	—	0,18	
Iserlohner kleine Glocken	60	35	—	5	—	
Zwei Glocken aus dem 12. Jahrhundert	76,1	22,3	—	1,6	1,6	
Von Rouen, die Silber enthalten sollten . . .	71	26	—	3,0	3,0	
Hausglocken aus Iserlohn	71,43	26,40	—	2,17		
Alte Glocke nach *Reichart*, das Silber bloss zufällige Beimengung . . .	71,48	23,59	4,04	—	—	0,13

	Kupfer	Zinn	Blei	Nickel	Eisen	Silber
Zwei Glocken des Darmstädter Glockenspiels, 1670 von *Peter Enomy* gegossen.	73,94	21,67	1,19	2,11	0,17	Ars.-Spur
	72,52	21,06	2,14	2,66	0,15	-

b) Kanonenmetalle.

	Kupfer	Zinn	Zink	Blei	Eisen
Geschützbronze im Allgemeinen .	89,3	10,7	—	—	—
	91,7	8,7	—	—	—
Französisches Kanonenmetall . .	90,1	9,9	—	—	—
Preussische Geschütze	90,9	9,1	—	—	—
Achtpfünder	91,66	8,33	—	—	—
Englische Vorschrift	91,74	8,26	—	—	—
Kanonen, untersucht von *Reichelt* .	75,76	3,14	17,49	3,60	—
	89,23	10,77	—	—	—
	89,26	5,50	1,35	3,89	—
	90,73	9,27	—	—	—
Kanonen der Gebrüder *Keller* in Frankreich, bald nach dem 30jährigen Kriege	91,5	7,8	0,7	Ausserdem kleine Mengen Wismuth, Arsen, Blei und Eisen.	
Andere Giesser derselben Zeit. Beide fügten noch den Secretfluss hinzu, der etwas Wismuth, Arsen und Blei enthielt	86	11,1	2,9		

	Kupfer	Zinn	Zink	Blei	Eisen
Mörser aus Cochinchina nach *Roux*, sehr zähe, gelbroth, dem matten Gold ähnlich	88,1	3,2	7,1	—	1,6
Chinesische Kanone nach *Roux* .	71,2	—	27,4	—	1,4
Cochinchines. Kanone (Ars.-Spuren)	77,2	3,4	5,0	13,2	1,2
- Feldschlange -	93,2	5,4	—	—	1,4

c) Spiegelmetalle.

	Kupfer	Zinn	Zink	Arsen	Platin
Spiegelmetall nach der Formel . .	68,21	31,7	—	—	—
Mudge Teleskopenspiegel	68,82	31,18	—	—	—
Vortreffliche Hohlspiegel nach *Ludwig*	69	28,7	—	Spur	—
Spiegel, guter Glanz, schwach gelblich	50	28,6	21,4	—	—
Spiegelmetall von *Little*	65	30,8	2,2	1,9	—
Spiegelmetall	66,2	33,1	—	0,7	—
oder nach *Edwards*	64	32	—	4	—
Darnach nachgebildet, sehr weiss und glänzend	63,3	32,1	—	1,6	—
oder	69,8	25,1	2,6	2,4	—

	Kupfer	Zinn	Zink	Arsen	Platin
Spiegelmetall von *Cooper* (der hohe Preis des Platins möchte der Verbreitung desselben hinderlich sein)	57,8	27,3	3,6	1,2	10,8
					Silber
Richardson's Spiegelmetall zu Reflectoren	65,3	30	0,7	2	2
			Nickel		
Sollit's Spiegelmetall, sehr gut reflectirend, ein Zusatz von etwas Arsen während des Schmelzens soll die Oxydation des Zinns verhindern .	64,6	31,3	4,1	Spuren	—
			Blei	Antim.	
Chinesischer Metallspiegel nach *Elsner*	80,8	—	9,1	8,4	—

d) Medaillenbronze.

	Kupfer	Zinn
Die besten Verhältnisse nach *Dumas* zwischen . . .	93,5	6,5
und	90,1	9,9
im Mittel	92	8

e) Bronzen für Maschinentheile.

Blasrohrapparate, Spülpfropfen und Montirhämmer für Locomotiven, nach *Lafond*, lassen sich schmieden wie reines Kupfer, der Zusatz von Zinn zur Verhütung von Gussblasen	98,04	1,96
Eisler empfiehlt für die meisten Zwecke des Maschinenbaues statt des Messings, sowie als Hartloth für Kupfer	94,1	5,9
Die Legirung ist goldgelb, lässt sich gleich vom Guss weg hämmern und strecken, ist elastischer als Messing oder Kupfer, fast so hart als Schmiedeeisen, fliesst leichter und dünner als Messing.		
Räder, in welche Zähne geschnitten werden	91,3	8,7
Hartguss, härter als Kupfer und Bronze, in der preussischen Artillerie zu Einsatzmuttern, Richtmaschinen etc.	88,8	11,2
Dieselbe, zu gegossenen Schaufeln und Axenlagern für Personenwagen empfohlen von *Köchlin* in Mühlhausen	90	10
Axenlager zu Personenwagen und Locomotivaxen zu Seraing, nach *Schmidt*	86	14
Wagenradbüchsen	84	16
Stempel für Goldarbeiter, geben scharfe Conturen . .	83,3	16,7
Schellenmetall von *Lichtenberger*		
für grössere Hausglocken	83,22	16,76
für kleinere Klingeln	83,09	16,80
für Schellen zu Schlittengeschirr	84,50	15,42
für gewöhnliche gelbe Klingeln	79,90	20,03

		Kupfer	Zinn
Ein Zapfenlager von Rothehütte am Harz enthielt nach *Blauel*		81,74	15,24
		Blei	Eisen
ferner		1,46	0,88

Dichte der Legirungen von Kupfer und Zinn.

Formel der Legirung	Procentige Zusammensetzung		Dichte der Barren	Dichte d. Pulvers Mittel	Berechnete Dichte	Differenz
	Sn	Cu				
Sn_5Cu	90,27	9,73	7,52	7,28	7,43	—0,15
Sn_4Cu	88,16	11,84	7,50	7,31	7,46	—0,15
Sn_3Cu	84,79	15,21	7,53	7,44	7,50	—0,06
Sn_2Cu	78,79	21,21	7,74	7,83	7,58	+0,25
$SnCu$	65,01	34,99	8,12	7,90	7,79	+0,11
Sn_2Cu_3	55,33	44,67	8,30	8,06	7,93	+0,13
$SnCu_2$	48,16	51,84	8,57	8,15	8,04	+0,11
$SnCu_3$	38,21	61,79	8,96	8,91	8,21	+0,70
$SnCu_4$	31,72	68,28	8,80	8,77	8,32	+0,45
$SnCu_5$	27,09	72,91	8,87	8,62	8,40	+0,22
$SnCu_6$	23,69	76,31	8,91	8,65	8,46	+0,19
$SnCu_7$	20,98	79,02	8,90	8,72	8,50	+0,22
$SnCu_8$	18,85	81,15	8,86	8,84	8,54	+0,30
$SnCu_{10}$	15,67	84,33	8,83	8,87	8,60	+0,27
$SnCu_{15}$	11,00	89,00	8,80	8,84	8,69	+0.15

Kupfer-Zinnlegirungen nach *Künzel*.

Gehalt der Legirungen		Spec. Gewicht		Differenz
an Sn	an Cu	berechnet	gefunden	
5	95	8,838	8,992	0,144
10	90	8,757	8,981	0,224
12	88	8,734	8,890	0,156
15	85	8,665	8.806	0,141
18	82	8,626	8,795	0,169

V. Neusilber und Aehnliches.

a) Kupfer und Nickel.

	Kupfer	Nickel
Amerikanische Münzen	82–85	18–15
Belgische Münzen	75	25

b) Eigentliches Neusilber.

	Kupfer	Zink	Nickel
Allgemeine Vorschrift für Neusilber	55	25	20
oder nach *R. Wagner*	50–66	19–31	13–18

	Kupfer	Zinn	Nickel
Chinesisches Neusilber nach *Keferstein* . . .	26,3	36,8	36,6
Chinesisch, nach *Fyfe*, weniger gut	43,8	40,6	15,6
Chines. Tutenag, vorzüglich zum Giessen, sehr schmelzbar, aber hart, schwer zu walzen, gleicht in der Farbe dem Electrum	45,7	36,9	17,4
In Sheffield 4 Sorten, welche verlangen:			
Ordinäre Artikel, auch Draht ziemlich gelb .	59,3	25,9	14,8
Weiss, wie 12löth. Silber, schön, für Gürtler	55,2	24,1	20,7
Electrum, bläulicher Schein, gleich dem hochpolirten Silber, läuft weniger an als dieses, gleicht dem besten chinesischen 8 Cu, $3^1/_2$ Zn, 4 Ni	51,6	22,6	25,8
Strengflüssig nickelreichste Composition, die noch kalt bearbeitet werden kann, schwer schmelzbar, schwer zu bearbeiten und hart; schönes Ansehn, Cu 8, Zn $3^1/_2$, Ni 6	45,7	20	34,3
Tutenag, leicht schmelzbar, hart, schwer zu walzen, zu Gusswaaren, ordinär; Cu 8, Zn $6^1/_2$, Ni 3	45,7	37,2	17,1
In Berlin werden nach *Schuberth* verarbeitet:			
Prima	52	26	22
Secunda	59	30	11
Tertia	63	31	6
Französisches Neusilber enthält nach *d'Arcet* . .	50	31,3	18,7
oder nach demselben	50	30	20
Franz. Neusilber verlangt nach *de Chaval* $3^1/_2$ Cu, $1^1/_2$ chin. Zn, 1 Ni	58,3	25	16,7
Wiener Neusilber nach *v. Gersdorff*, verlangt für Löffel und Gabeln Cu 2, Zn 1, Ni 1; zwar nicht sehr weiss, aber hart, nicht anlaufend .	50	25	25
Messer- und Gabelhefte, Lichtscheeren, 12löthig. Silber gleich, Cu 5, Zn 2, Ni 2	55,6	22,2	22,2
Gut zu walzen und zu verarbeiten, dem Silber am ähnlichsten, Cu 3, Zn 1, Ni 1	60	20	20
oder auch gut zu walzen, Cu 60, Zn 25, Ni 20	57,1	23,8	19,1
Deutsche Sorten	54	28	18
oder	54,4	29,1	16,5
Die von *Fricke* bearbeiteten Legirungen:			
Cu 10, Zn 7, Ni 1, gelbweiss, wenig ductil	55,5	39	5,5
Cu 10, Zn 5, Ni 1, noch blassgelb, aber ductil	62,5	31,2	6,3
Cu 8, Zn 5, Ni 3, dem Silber gleich, hart, sehr zäh und dehnbar, durch Ablöschen weich	50	18,8	31,2
dem 12löth. Silber an Farbe und Klang gleich, härter als Silber, sonst wie die vorige . .	53,4	29,1	17,5
Alfenide	59	30	10

Pariser Compositionen für Löffel, Gabeln etc.
nach *Rochleder*.

	Kupfer	Zink	Nickel	Cadmium
a) Weisse Legirung . . .	69,8	5,5	19,8	4,7

	Kupfer	Zink	Nickel	Zinn	Eisen
b) Gelbe Legirung Oréïde)	79,7	13,05	6,09	0,09	0,28

c) Kupfer, Zinn, Nickel.

	Kupfer	Zinn	Nickel
Zu Gusswaaren	52,5	28,8	17,7
Für Zapfenlager	50	25	25

d) Uebrige Mischungen, deren Hauptmasse die Metalle des Neusilbers sind.

	Kupfer	Zink	Nickel	Eisen
Chinesisch. Pakfong, beste Sorte in China für 1/4 des Silbergewichtes verkauft. Ausfuhr verboten, spec. Gew. 8,432. Politur schön, enthält nach *Fyfe*	40,4	25,4	31,6	2,6
Weiss, aber hart u. ziemlich spröde, verlangt nach *v. Gersdorff* Cu 20, Zn 10, Ni 10, Fe 1	48,8	24,4	24,4	2,4
Für zu löthende Waaren, weiss, spröde und hart, verlangt nach *Dumas*	53	23	22	2
Par. Maillchort, spec. Gew. 7,18, enthält nach *Henri*	65,4	13,4	16,8	3,4
oder, zugleich etwas eisenhaltig . .	66,6	13,6	9,3	Spur
Alfenide nach *Rochet*, schlecht, zu Tischgeräthen	59,1	30,2	9,7	1,0
Neusilber von Sheffield, sehr elastisch . .	58,2	25,5	13,3	3,0
Dem Neus. soll gleichkommen 2 Cu, 1/4 Zn, 1 Ni, 1 Fe	47,1	5,9	23,5	23,5

Es ist dies höchst unwahrscheinlich, da die Legirung äusserst strengflüssig und spröde sein, das viele Eisen sich auch wahrscheinlich überhaupt nicht mit dem Neusilber legiren würde.

	Kupfer	Zink	Nickel	Kobalt
Engl. Neusilber, etwas gelber als deutsches, enthält nach *Smith*	60	17,8	18,8	3,4
Engl. Neusilber, sehr elastisch, nach *Elsner*	57	25	15	3
				Zinn
Suhler Weisskupfer zu Gewehrgarnituren, nach *Keferstein*	40,4	25,4	31,6	2,6

Gusswaaren, Leuchter, Sporen etc., entweder	Kupfer	Zinn	Nickel	Blei
weder Cu 2, Zn 1, Ni 1, Pb 0,12 . .	48,5	24,3	24,3	2,9
oder Cu 5, Zn 2, Ni 2, Pb 0,18 . .	54,5	21,8	21,8	1,9
Zu löthende Gusswaaren, nach *v. Gersdorff*	57	20	20	3
Neusilber, sehr silberartig, soll enthalten .	57,8	27,1	14,3	0,8
Gusswaaren nach *Karmarsch* verlangen:				
Cu 60, Zn 20, Ni 20, Pb 3	58,3	19,4	19,4	2,9

	Kupfer	Zink	Nickel	Eisen	Blei	Zinn	Antim.
Ein Neusilb. aus Sheffield	57,1	19,0	19,0	3	1,9	—	—
Silberähnliche Legirung.	55,0	17,0	23,0	3,0	—	2,0	—
Neusilb. v. *Toucas* in Paris	35,7	7,1	28,6	7,2	7,1	7.2	7,1
Japanesische Legirung .	76,6	6,5	—	0,4	12,0	4,5	—

VI. Edle Kupferlegirungen.

1) Kupfer und Silber, Silbermünzen, Probesilber, Silberschlagloth etc.

a) Deutsche Silbermünzen.	Procent Feingehalt
Münch. Convent. v. 1837 für Süddeutschland Guldenstück .	90
- - Scheidemünze	$33^1/_2$
Allgemeine deutsche Convention von 1838. Zweithalerstück .	90
Einthalerstück .	95
Zweimarkstücke, Hamburg	75
$^1/_6$ Thaler	52,09
$^1/_3$ Thaler, Sachsen. . .	52,09
$^1/_6$ und $^1/_2$ Thaler, Hessen, Hannover, Sachsen	52,09
Scheidemünze 1 und $^1/_2$ Groschen, Preussen .	22,2
- - - Sachsen .	22,9
- - - Kurhessen	31,25
- - - Süddeutsche	33,33
Hannoverische Thaler von 1839	99,3
Speciesthaler, Bremen	84,39
$^1/_3$ Thaler, Oldenburg	62,51
$^1/_{12}$ Thaler, Oldenburg, Birkenfeld	37,50
4 Schilling, Hannover	50,00
Reichssilbermünzen nach dem Gesetze vom 9. Juli 1873	90
Oesterreichische Münzen, Speciesthaler . . .	83,34
30 Kreuzerstücke	62,51
20 -	58,34
10 -	54,17
10 - von 1848	50,00
b) Französische und belgische Silbermünzen . .	90

	Procent Feingehalt
c) Schweizerische Silbermünzen	90
Neue Francs- und Zweifrancsstücke	80
d) Englische Silbermünzen	92,5
e) Russische Rubel	88,7
f) Holländische Nationalsilbermünzen	89,30
Holländische Subscriptions- und Handelsmünzen	86,81
- Silberruites	93,69
g) Probesilbervorschriften.	
Preussen, Sachsen, Hannover	75,00
Oesterreich, Bayern, Dänemark	81,25
Schweden	82,81
Frankreich und Belgien. I.	95,00
- - - II.	80,00
England	92,50

	Silber	Kupfer	Zink	Zinn
h) Silberschlagloth, hartes, 1.	57,1	28,6	14,3	—
- - 2.	66,7	23,3	10,0	—
- - 3.	66,3	25,7	11,0	—
- - 4.	50,0	33,4	16,6	—
- weiches, 1.	68,8	23,0	8,2	—
- - 2.	67,1	22,4	10,5	—
- - 3.	48,3	32,3	16,1	3,3

	Silber	Kupfer	Nickel
i) Legirungen von *Ruolz*, 1.	28,2	44,5	27,3
Als Ersatz für Silber 2.	25,8	40,8	33,4
3.	20,0	50,0	30,0

k) *Abel's* Legirungen für Draht- und Plattirarbeiten.

	Silber	Kupfer	Cadmium
1.	980	15	5
2.	950	15	35
3.	900	18	82
4.	800	20	180
5.	666	—	334
6.	666	25	309
7.	666	50	284
8.	500	50	450

2. Kupfer mit Gold.

a) Deutsche Goldmünzen.	Tausendstel Feingehalt an Gold
Oesterreichische Souverainsd'or	916,66

	Tausendstel Feingehalt an Gold
Preussische Friedrichsd'or von 1764 — 1821 . . .	906,25
- - seit 1821	902,77
Sächsische Augustd'or	902,77
Badische 10 und 5 Guldenstücke	902,77
Die meisten übrigen deutschen Goldmünzen . . .	890-900
Hamburger Ducaten	937,50
Badische Scheingoldducaten und die meisten bayrischen Goldmünzen	937,50
Bayrische Goldgulden von 1803	777,77
Zollvereinskronen von 1857	900,00
Reichsgoldmünzen nach dem Gesetze v. 4. Dec. 1871	900,00
b) Ungarische Ducaten	989,58
- - von 1765 und 1806 . .	886,11
c) Holländische Ducaten	937,50
d) Englische Goldmünzen	916,66
e) Russische Goldmünzen, meist	916,66
- Speciesducaten von 1700 an	968,75
- Andreasducaten von 1718	781,25
- Imperialducaten von 1797	986,11
f) Französische Goldmünzen, 20 und 40 Francs	900,00
Belgische Goldmünzen, 20 und 40 Francs . . .	900,00
g) Amerikanische Goldmünzen	899,22
h) Probegold.	
Oesterreich. I.	326,00
- II.	546,00
- III.	767,00
- Joujougold zu kleineren Arbeiten . .	275,00
England	917,00
Frankreich, Belgien. I.	920,00
- - II.	840,00
- - III.	750,00
Preussen. I.	333,00
- II.	583,00
- III.	750,00
Sogen. Nürnberger Gold (55 Silber u. 889 Kupfer) .	55,00

i) Goldlothe.

Für 14-karätige und bessere Waaren	Kupfer	Silber	Gold
8 Kupfer, 9 Silber, 16 Gold	24,2	27,3	48,5
1 - ½ - 2 - 18-karätig .	33,4	16,6	50,0

	Kupfer	Silber	Gold
3 Th. 14-kar. Gold u. 1 Th. 12-löth. Silb.	37,50	18,75	43,75
2 - - - - 1 - - -	26,1	25,0	38,9
9 - 18-kar. - - 2 - Feins., 1 Kupf.	27,1	16,7	56,2
12 - - - - 7 - - 3 -	27,2	31,8	40,9
3 - - - - 2 - - 1 -	29,2	33,3	37,5
Für geringere Goldwaaren, 2 Th. Kupf., 1 G.	67,7	—	33,3
2 Th. Silber, 1 G.	—	67,7	33,3
gleiche Thle. 14-kar. Gold u. 12-l. Silb.	33,3	37,5	29,2
1 Theil 18-kar. Gold, 2 Silber, 1 Kupfer	31,3	50,0	18,7
Emaillirloth, sehr streng flüssig für zu emaillirende Waaren	25	7	68
oder 16 Th. 18-kar. Gold, 3 Silb., 1 K.	25	15	60
Japanesische Legirungen	95,77	0,08	4,16
	51,10	48,93	0,12

	Kupfer	Gold
Shakdo (japanesische Legirung) wird zu Degen und Schwerterscheiden, Schnallen, Spangen etc. und zu vielen zur Verzierung dienenden Gegenständen verarbeitet. Kocht man dieselbe nach dem Poliren mit einer Lösung von Kupfervitriol, Alaun und Grünspan, so nimmt sie eine schön blauschwarze Farbe an	90-99	10-1

	Kupfer	Silber
Gin shi bu ichi »Viertelsilber« (japanesische Legirung) wird zu Verzierungen von Hiebwaffen, zu Tabakspfeifen etc. angewendet. Nimmt mit genannter Lösung gekocht eine graue Farbe an .	70-50	30-50

3. Platinkupfer.

		Platin	Kupfer	Zink
Sehr goldähnliche Legirungen.	1. . . .	57,69	38,46	3,85
	2. . . .	66,66	29,16	4,16
	3. . . .	29,16	66,66	4,16
	4. . . .	18,75	81,25	—

4. Platinkupfersilber.

	Platin	Kupfer	Silber
Zu Schreibfedern	50,0	12,5	37,5
Zu Bijouterien (enthält ferner 6,06 Zink und 9,09 Nickel)	18,18	57,57	9,09

	Quecksilber	Kupfer
5. Quecksilberkupfer	70	30

VII. Legirungen mit untergeordnetem Kupfergehalt.

1. Weisse Lagermetalle.

a, mit vorherrschendem Zinn.

Auf preussischen Bahnen in Anwendung sind, auf der:

	Kupfer	Zinn	Antim.
Westphälischen Eisenbahn ging 7000 Meilen ohne Reparatur	7	82	11
Magdeburg-Halberstädter Bahn	11	74	15
Saarbrücker, Berlin-Anhalter. Oberschlesischen, Niederschlesisch-Märkischen Bahn . .	5	85	10
Aachen-Düsseldorfer	9	76	17
Bergisch-Märkischen	8	80	12
Bei allen Fahrzeugen, auch Locomotiven.			
Neisse-Brieger Bahn	6	83	11
Rheinischen Bahn	6	82	12
Magdeburg-Leipziger Bahn	3	91	6
Auf der hannoverischen Eisenbahn . .	5,57	86,81	7,62
Karmarsch empfiehlt folgende Lagermetalle:			
1.	3,70	88,89	7,41
2.	5,0	80,0	15,0
3.	6,25	81,25	12,50
4.	9,0	73,0	18,0
5.	9,76	70,73	19,51
6.	7,69	76,92	15,39
7.	21,44	71,42	7,14
Englisches Lagermetall.			
1.	9,75	70,73	19,52
2.	7,80	76,70	15,50
3.	2	72	26
Lager der bayrischen Staatsbahnen, dauerhaft, leichter, kalter Gang	2	90	8

b) mit vorherrschendem Zink.	Kupfer	Zinn	Zink
Pumpenhähne, die keinen Grünspan ansetzen	7	21	72
Walzen in Kattundruckereien nach *Reidel* .	5,6	15,8	78,3
Zapfenlager aus Cu 2, Sn 14, Zn 32 . .	4,2	29,3	66,5

	Kupfer	Zinn	Zink	Blei	Antimon	Weissblech
Lager bei Dampf-, Papier- etc. Maschinen von *H. Wagner* . . .	0,5	18,0	24,0	14,5	3,0	0,5

Fenton's Antifrictionsmetall,	Kupfer	Zinn	Zink	Antim.
- - I. . .	5,5	14,5	80	—
- - II. . .	5,5	—	80	14,5
Zapfenlager, einem Fabrikanten in Manchester patentirt	5,69	17,47	76,14	—
Englische Lagermetalle	7,4	14,9	67,7	—
Lagermetall von *Hooges* in Chemnitz	5,0	—	8,5	10

	Kupfer	Zinn	Zink	Antim.
Zapfenlager und verschiedene Maschinenantheile von *Dunlevie & Jones* .	4	112	128	1

c) mit vorherrschendem Eisen.

	Kupfer	Zinn	Antim.	Eisen
Hartshone's Metalle	8,35	1,38	1,38	88,89
Französisches Lagermetall . . .	25,0	5,0	—	70,0

d) mit vorherrschendem Blei.

	Kupfer	Blei	Antimon
Maschinenlager auf der Magdeburg-Wittenberger Bahn	8	80	12

	Kupfer	Zinn	Zink	Blei
e) mit vorherrschendem Zink und Blei	3	15	40	12

	Kupfer	Zinn	Antim.
f) mit vorherrschendem Zinn u. Antimon	22	33,3	44,5

2. Britanniametall.

a) mit vorherrschendem Zinn.

	Kupfer	Zinn	Antim.
Leonhard Tournay's silberähnliche Legirung zu Tafelservicen	9,0	91,0	—
Britannia, gegossene Löffel nach *Baumgärtel* .	1,8	81,9	16,3
Britannia von Lüdenscheid	4	72	24
Britannia-Blech von Birmingham, nach *Faisst*	1,5	90,6	7,8
oder	1,4	91,5	7,0
Gegossen, von Birmingham nach *Heeren* ausser Spuren von Blei und Eisen	0,09	90,71	9,20
Blech von Birmingham nach *Heeren*	0,03	90,57	9,40
Diese letzten Legirungen scheinen offenbar aus 9 Zinn, 1 Antimon zusammengesetzt, in dem Eisen, Blei und Kupfer nur als Verunreinigungen anzusehen sind.			
Asberry's Patentmetall, gegossen nach *Baumgärtel*	2,8	77,8	19,4

	Antim.	Kupfer	Zinn	Zink	Wism.
Harter Spiauter	7,5	1,9	90,6	—	—
Metal d'Alger, weiss, hellklingend, leichtflüssig, zu Tischklingeln verwendet . . .	1	5	94	—	—
Bechmann's blaue Bronze . .	2,91	0,16	93,93	—	—
Metal d'Alger, sehr weiss, politurfähig, hart, luftbeständig, Ton voll, nicht schnarrend, zu Tischklingeln. 1. . . .		2,1	97,3	—	0,6

	Antim.	Kupfer	Zinn	Zink	Wism.
Metal d'Alger	2.	2,4	97,0	—	0,6
White metal, Weissmetall		9,0	67,7	24,3	—
Zur Verzinnung des Eisens eignet sich .		5,1	76,9	10,3	7,7
					Blei
Gemeiner Spiauter		4,4	82,3	1,5	11,8
Pewter Kaffeemaschinen		5,7	81,2	1,6	11,5
					Antim.
Britannia nach *Karmarsch*		3,1	90,1	0,5	6,3
Britanniablech nach *Köller*		1,0	85,7	2,9	10,4
Tutaniablech, englisch		2,7	80,0	1,3	16,0
Tutania, deutsch		0,7	91,4	0,3	7,6
				Wismuth	
Pewter in Blechform		1,8	89,3	1,8	7,6
oder		6,8	84,7	6,8	1,7
Engstrom's Tutania oder Königinmetall .		3,5	88,5	0,9	7,1
				Quecksilber	
Pholin's in Belgien patentirtes silberartiges Metall		3,84	76,93	Spur	19,23
				Nickel	
Chaventre's Legirung zu Messerbestecken		1,5	91,0	0,5	7,0

	Kupfer.	Zinn	Antimon	Zink	Wismuth
Britannia von *Karmarsch* .	3,6	85,0	5,0	1,4	5,0
					Arsen
Britannia, besonders schön und silberähnlich, nach *Wagner* einziger Fall mit Arsen	0,81	85,64	9,66	3,06	0,83
				Blei	Wismuth
Pewter, häufig zusammengesetzt	1,6	83,3	6,6	6,6	1,6

	Kupfer	Zinn	Zink	Antimon	Nickel	Aluminium
Ashberrium, Ersatz für Britanniametall . .	2	80	1	14	2	1

	Kupfer	Nickel	Zinn	Zink	Kobalt	Eisen	Aluminium
Silberähnliche Legirung . .	75	16	2,75	2,25	2,00	1,50	0,50

	Mangan	Nickel	Kupfer	Zink
Silberähnliche Legirung	5	10	45	40
- -	25	—	55	20

b mit vorherrschendem Zink.

	Kupfer	Zinn	Zink	Blei
Nach *Hamilton*	3,5	—	93,4	3,1
Mit Berücksichtigung von 3 % Zinkverlust	3,6	—	93,2	3,2
Nach *Heine*	4,4	1,4	84,3	2,9

	Kupfer	Zinn	Zink	Blei
Mit Berücksichtigung von 3 % Zinkverlust	11,8	1,5	83,8	2,9

c) mit vorherrschendem Zinn und Zink.

	Kupfer	Zinn	Zink	Eisen
1	2,25	64	33,50	1,25
2	3	48	48	1

d) mit vorherrschendem Antimon.

	Kupfer	Zinn	Zink	Antim.
Weisses Metall, sehr spröde, zu Gusswaaren	10	20	6	64

3. Letternmetalle.

	Kupfer	Blei	Antimon	Zinn	Nickel	Kobalt	Wism.
Als beste Mischung gilt	4,62	57,8	17,34	11,56	4,62	2,90	1,16

	Zink	Zinn	Blei	Kupfer
Nach *Erhardt*. 1)	89	4	3	4
2)	93	3	2	2

	Zinn	Antimon	Kupfer	Nickel	Alumin	Zink
Englisches Letternmetall	80	14	2	2	1	1

B. Kupferfreie Metalllegirungen.

a) aus zwei Metallen.

Zinn und Zink.

	Zinn	Zink
Unechtes Blattsilber	100	11
Hartes Typenmetall von *Johnson*	59	33

Zinn und Blei.

	Zinn	Blei
Schnellloth	1	1
desgl. schwaches	2	1
desgl. starkes	1	2
Sikerloth	63	37

Zinn und Antimon.

	Zinn	Antimon
Britanniametall	9	1
Lagermetall nach *Karmarsch*	3—7	1
Schriftmetall von *Johnson*	75	25

Zinn und Quecksilber.

	Zinn	Quecksilber
Spiegelbeleg	70	30
Zu gekrümmten Spiegeln	4	1

Blei und Antimon.

	Blei	Antimon
Schriftgiessermetall	16	1
oder	4	1

Blei und Arsenik.

	Blei	Arsenik
Jagdschrot	100	0,4–3,0

Eisen. Mangan.

	Eisen	Mangan
Ferromangan von *Prieger*. Ist härter als der härteste Stahl, schmilzt bei Rothgluth, eignet sich gut zum Giessen, nimmt eine ausgezeichnete Politur an, oxydirt sich an der Luft gar nicht, selbst in Wasser nur oberflächlich; Farbe zwischen Stahl und Silber	33,7	66,3
	20,3	79,7

Zink und Silber.

	Zink	Silber
Doppler's Spiegelmetall	1	4

Silber und Gold.

	Silber	Gold
Grünes Gold	1	2—3
Messinggelbes Gold	2	1
Emaillirloth	9	37

Aluminium. Silber.

	Silber	Aluminium
Aluminiumsilber	$^1/_3$	$^2/_3$

Zinn. Silber.

	Zinn	Silber
Legirung zum Plombiren der Zähne, ist vor der Anwendung zu amalgamiren	61,1	38,8

Wismuth und Quecksilber.

	Wismuth	Quecks.
Amalgam für spiegelnde Glaskugeln	80	20

Gold und Stahl.

	Gold	Eisen
	4—5	1

b) aus drei Metallen.

Zinn. Blei. Wismuth.

	Zinn	Blei	Wismuth
Newton's leichtflüssiges Metallgemisch	3	5	8

	Zinn	Blei	Wismuth
Rose's leichtflüssiges Metallgemisch . . .	1	1	2
Wismuthloth	1—4	1—4	1
Zu Zeugdruckformen	3	2	1
Metall zum Abklatschen der Perrotineformen	1	1	1
Leichtflüssige Legirung, schmilzt bei 95° .	32,15	33,13	34,4

Blei. Zinn. Antimon.

	Blei	Zinn	Antimon
Legirung für Kolbenringe	60	20	20
Zapfenlagermetall von *J. Hoyle*	32	24	6

Blei. Zinn. Cadmium.

	Blei	Zinn	Cadmium
Legirung zum Clichiren der Holzschnitte und Druckformen	500	360	225

Blei. Antimon. Wismuth.

	Blei	Antimon	Wismuth
Legirung zum Ausfüllen von Löchern in Gussstücken	9	2	1

Antimon. Blei. Zink.

	Antimon	Blei	Zink
Graues Zapfenlagermetall von *Lafond*	50	30	20
Zu Zahnrädern mit geschnittenen Zähnen . .	10	50	40

Zinn. Zink. Quecksilber.

	Zinn	Zink	Quecks.
Amalgam für Elektrisirmaschinen von *Kienmeyer*	1	1	2
Dasselbe nach *Singer*	1	2	$3^1/_2$—6

Silber. Gold. Stahl.

	Silber	Gold	Stahl
Graues Gold	2	30	2

Silber. Platin. Gold.

	Silber	Platin	Gold
Gold für Zahnärzte	1	8	3

c) aus vier Metallen.

Zinn. Blei. Wismuth. Quecksilber.

	Zinn	Blei	Wism.	Quecks.
Amalgam für gekrümmte Spiegel . .	1	1	1	9
Zum Einspritzen anatomischer Präparate	7	4	12	20

Zinn. Blei. Wismuth. Antimon.	Zinn	Blei	Wism.	Antim.
Queen's Metall	9	1	1	1
Metall zum Abklatschen von Perrotine-druckformen	48	32,5	9	10,5

Zink. Zinn. Blei. Antimon.	Zink	Zinn	Blei	Antim.
Legirung zu Hahnenfedern (*Vaucher*'s Metall)	75	18	$4^1/_2$	$2^1/_2$

XV. Capitel.

Schiesspulver, Zündrequisite und Feuerwerkersätze.

§ 91. **Das Schiesspulver**, ein Gemenge aus Schwefel, Holzkohle und Salpeter, das gewöhnlich Feuchtigkeit angezogen hat, wird untersucht:

a) durch Trocknen unter einer Glasglocke, unter welcher gleichzeitig eine Schale mit concentrirter Schwefelsäure steht, Stehenlassen während einiger Tage, und Abwägen, wobei der Gewichtsverlust den Feuchtigkeitsgehalt ergiebt. (Wiederholung der Abwägung nach fortgesetztem Stehenlassen unter der Glocke giebt Aufschluss, ob noch mehr Feuchtigkeitsverlust erfolgt.) Auch kann, um an Zeit zu ersparen, das Luftwasserbad oder Luftbad, Cap. I., zum Trocknen angewendet werden, es ist aber genau zu achten, dass die Temperatur nicht über 60° C. steige;

b) durch Uebergiessen einer abgewogenen Menge des Pulvers mit warmem destillirten Wasser in einem abgewogenen getrockneten Filtrum, und wiederholtes Aufgiessen mit Wasser, bis die letzt abgelaufenen Tropfen auf Platinblech keinen Rückstand mehr lassen. Das Filtrat wird in einer Platinschale langsam bis zur Trockne verdampft, bis zum Anfangen des Schmelzens erhitzt und abgewogen. Das Gefundene ist der Salpeter;

c) durch Mengen von 1—2 Gramm des Pulvers mit eben so viel trocknem, reinen, kohlensauren Natron, eben so viel reinem Salpeter und dem Vierfachen seines Gewichtes Kochsalz, und Erhitzen in einem Platintiegel, bis Alles weiss geworden. Die Kohle wird dadurch in kohlensaures Kali, der Schwefel in schwefelsaures Kali übergeführt. Aus der Menge des letztern kann der Schwefelgehalt bestimmt werden. Dies geschieht nach einer der Capitel VI. angegebenen Methoden. Der Kohlegehalt ergiebt sich aus der Differenz der ganzen verwendeten

Pulvermenge und der Summe des gefundenen Wassers, Schwefels und Salpeters.

Sollte die Untersuchung, was zur Ergründung einiger Eigenschaften des Schiesspulvers wichtig ist, auf die Natur der Kohle (deren vollkommnere oder unvollständige Ausglühung u. s. w.) ausgedehnt werden müssen, so ist die Trennung von Schwefel und Kohle auf andere Weise, z. B. durch fortgesetztes Behandeln des Gemenges mit einer Lösung von Schwefelkohlenstoff in absolutem Alkohol, worin der Schwefel aufgenommen wird, vorzunehmen und die zurückbleibende Kohle näher zu prüfen. Wie diese Untersuchung auf Wasserstoffgehalt und Kohlenstoffgehalt auszuführen ist, findet sich in Cap. XIX., wo die organische Elementaranalyse abgehandelt ist, angegeben.

Der Kohlegehalt kann auch direct auf folgendem Wege bestimmt werden. Eine abgewogene Menge des Pulvers wird mit destillirtem Wasser so lange gewaschen, bis aller Salpeter entfernt ist. Der Rückstand, aus Kohle und Schwefel (eventuell auch Sand und mechanischen Unreinigkeiten) bestehend, wird zur Entfernung des Schwefels mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron gekocht. Letztere wird frisch bereitet und enthält zweckmässig einen kleinen Ueberschuss von schwefliger Säure, um sicher zu sein, dass kein freies Alkali vorhanden ist, welches braune Kohle theilweise lösen würde. Nachdem die Digestion längere Zeit fortgesetzt wurde, bringt man das Ungelöste auf ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht aus, bis das ablaufende Wasser, auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterlässt, trocknet bei 100° und wiegt. Das Gewicht giebt uns direct die Quantität Kohle an, welche in der angewandten Menge Pulver enthalten war — wenn kein Sand odere andere ähnliche Unreinigkeiten zugegen waren. Ist letzteres der Fall, so wird der getrocknete und gewogene Rückstand vom Filter in einen gewogenen Tiegel gebracht und eingeäschert. Das Gewicht der unverbrannten Substanz giebt die Menge der mechanischen Unreinigkeiten an. Zieht man das zuletzt gefundene Gewicht von dem vorhin erhaltenen (Kohle + Asche) ab, so ist die Differenz gleich der vorhandenen Quantität Kohle.

Hierbei kann ebenfalls die Kohle einer nähern Prüfung unterzogen werden.

d) Will man Sand, mechanische Unreinigkeiten bestimmen, ohne den Kohlegehalt direct zu ermitteln, so laugt man den Salpeter aus, verbrennt den Rückstand und wiegt ihn. Bei diesem Vorgange werden mit der Asche ausser jenen zufälligen Beimengungen noch theilweise die unverbrennlichen Bestandtheile des Schwefels und der Kohle mitgewogen.

Schon seit längerer Zeit hat man gesucht, die Zusammensetzung des Schiesspulvers abzuändern, Surrogate für das gewöhnliche Schwarzpulver einzuführen. Eine Reihe von Vorschlägen wurden in dieser Richtung gemacht; manche von diesen sind wieder, als nicht concurrenzfähig, in den Hintergrund getreten, während andere bessere Aussicht auf Erfolg haben.

Zunächst suchte man den Kalisalpeter ganz oder theilweise durch Natronsalpeter zu ersetzen. Die hygroskopischen Eigenschaften des genannten Salzes sollten dadurch eliminirt werden, dass man dem Salze entwässertes schwefelsaures Natron beimengte, welch letzteres das Feuchtwerden verhüten sollte. Vorschriften:

Pyrolith:	Kalisalpeter	51,5
	Natronsalpeter	16
	Schwefelblumen	20
	Sägemehl	11
	Kohlenstaub	1,5
	Kalisalpeter	18
	Natronsalpeter	47
	Schwefel	17
	Sägemehl	12
	Schwefelsaures oder kohlensaures Natron	6
Pyronone:	Natronsalpeter	52,5
	Schwefel	20,0
	Ausgezogene Gerberlohe	27,5
	Natronsalpeter	85
	Schwefel	16
	Holzkohle	18

Die Untersuchung einer solchen Pulversorte wird keine Schwierigkeiten darbieten, sie ist nach der oben für gewöhnliches Schwarzpulver angegebenen Methode auszuführen.

Die Gerberlohe sowie das Sägemehl werden nach dem Ausziehen mit Wasser leicht an der Structur zu erkennen sein und mit Hülfe des Mikroskopes unzweifelhaft nachgewiesen werden können.

Soll die Quantität beigemengtes schwefelsaures Natron bestimmt werden, so zieht man eine abgewogene Menge des Pulvers mit Wasser aus, filtrirt und bestimmt im Filtrate die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt nach Cap. VI. Es ist hier zu bemerken, dass wenn nach *c*) der Schwefelgehalt bestimmt wird, die als schwefelsaures Natron im Pulver vorhandene Quantität Schwefel in Abzug gebracht werden muss.

Kohlensaures Natron wird im wässrigen Auszuge alkalimetrisch bestimmt.

In den barytischen Pulvern ist der Kalisalpeter durch salpetersauren Baryt ersetzt. Es sollen diese Pulver langsamer und regelmässiger explodiren. Vorschriften:

Saxifragin:	1)	Salpetersaurer Baryt	77
		Kalisalpeter . .	2
		Holzkohle . . .	21
	2)	Salpetersaurer Baryt	76
		Kalisalpeter . .	2
		Holzkohle . . .	22

Die Untersuchung dieser Pulver geschieht wie die des gewöhnlichen Schiesspulvers.

Pulversorten mit chlorsaurem Kali. Die zersprengenden Wirkungen dieser Pulversorten, herrührend von der äussert raschen Zersetzung eines derartigen Gemisches, die chemische Wirkung des frei werdenden Chlors auf die Geschützläufe, sowie die gefahrvolle Fabrikation und Handhabung haben einer allgemeinern Anwendung dieser Pulversorten bis jetzt noch entgegengewirkt.

Unter den zahlreichen Vorschriften verdient namentlich das *Pohl*'sche (auch amerikaniches oder deutsches) Weisspulver besondere Berücksichtigung. Es besteht aus:

Chlorsaurem Kali . .	49
Weissem Zucker . .	23
Ferrocyankalium . .	28

Von andern Vorschriften sind zu erwähnen:

nach *Spence*:

	für Geschütz		für Handfeuerwaffen	
Chlorsaures Kali	20	10	10	10
Steinkohle	2	$^3/_4$	1	$^5/_4$
Doppeltkohlensaures Natron .	3-4	3-4	—	$^3/_4$
Sägespähne	7	$3^1/_2$	—	—
Holzkohle	2	1	2-3	$^5/_4$
Weizenmehl	—	—	2	$2^1/_2$
Kalisalpeter	—	—	—	$^1/_4$

nach *Ehrhardt*:

	Artilleriepulver	Sprengpulver	Bombenpulver
Chlorsaures Kali . .	1	1	1
Salpetersaures Kali .	1	1	—
Holzkohle	—	4	—
Gerbsäure oder Catechu	1	2	1

nach *Hahn*:

Chlorsaures Kali . . .	367,5
Schwefelantimon . . .	168,3
Kohle	18,0
Wallrath	46,0

nach *Horsley*:

Chlorsaures Kali . . .	9
Gepulverte Galläpfel . .	3

Der Nachweis der einzelnen Bestandtheile ist auf folgende Weise leicht auszuführen.

Der wässrige Auszug wird auf dem Wasserbade eingedampft, chlorsaures Kali krystallisirt in Blättchen aus und entwickelt, wenn es trocken mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht und vorsichtig erwärmt wird, dunkelgelbe Dämpfe, etwas aromatischen chlorartigen Geruch (Chlortetroxyd, Unterchlorsäure, Cl_2O_4), welche Zersetzung manchmal unter Explosion vor sich geht. Der geglühte Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst giebt mit Silberlösung einen Niederschlag von Chlorsilber.

Doppelt kohlensaures Natron wird sich erkennen lassen durch das Entweichen von Kohlensäure beim Versetzen des wässrigen Auszuges mit einer Mineralsäure oder beim Kochen der Lösung.

Salpeter ist nach Cap. VI. § 28 nachzuweisen.

Schwefelantimon. Das mit Wasser (zur Entfernung des chlorsauren Kalis) gewaschene Pulver wird mit concentrirter Salzsäure erwärmt, Antimon geht in Lösung und kann daraus mittelst Schwefelwasserstoff als orangerother Niederschlag gefällt werden. (Siehe übrigens Cap. XII, S. 359.)

Ferrocyankalium findet sich im wässrigen Auszuge und giebt mit einer Eisenoxydsalzlösung versetzt einen Niederschlag von Berlinerblau.

Zucker wird sich am besten durch den Geschmack erkennen lassen.

Sägespähne sind an ihrer Structur unter dem Mikroskop zu erkennen.

Steinkohle und Holzkohle sind an ihrem charakteristischen Aussehen zu finden. Kommen beide gleichzeitig vor, so lassen sie sich in den meisten Fällen durch Schlemmen trennen, die schwerere Steinkohle bleibt zurück, während Holzkohle mit dem Wasser aufgeschlemmt und entfernt werden kann.

Weizenmehl giebt sich zu erkennen durch die Bläuung von Iodtinktur.

Gerbsäure, Catechu, Galläpfel mit Wasser behandelt, liefern eine Lösung, welche von Eisensalzen dunkel gefällt werden. Leimlösung erzeugt einen flockigen Niederschlag.

Ist in der Masse Wallrath vorhanden, so lässt sich derselbe mit heissem absolutem Alkohol ausziehen. Beim Erkalten scheidet er sich grösstentheils krystallinisch aus und kann durch seine physikalischen Eigenschaften, Verbrennen mit hellleuchtender Flamme, Schmelzpunkt, Verseifen etc. identificirt werden.

Pikratpulver. Die unter diesem Namen im Handel sich findenden Pulversorten bestehn aus einem pikrinsauren Salz (Ammoniak-, Natron- oder Kalisalz) und Salpeter, theilweise wird auch Kohle beigemischt.

Désignolles giebt folgende Vorschriften:

	Pulver für Torpedos		Kanonenpulver			Pulver für Gewehre	
			gewöhnlich		grosses Kaliber		
	1	2	3	4	5	6	7
Pikrinsaures Kali	55	50	16,4	9,6	9	28,6	22,9
Kohle	—	—	9,2	10,7	11	6,4	7,7
Salpeter	45	50	74,4	79,7	80	65,0	69,4

Brugère wendet statt des pikrinsauren Kali das Ammoniaksalz an:

Pikrinsaures Ammoniak 54
Kalisalpeter 46

Die Pikrinsäure ist in diesen Pulversorten sehr leicht nachzuweissen. Ein wässriger Auszug eines solchen Pulvers hat einen sehr bittern Geschmack, färbt Seide und Wolle direct ohne Beize intensiv gelb. Mit einer Cyankaliumlösung versetzt entsteht eine intensiv rothe Farbe von isopurpursaurem Kali.

Schiessbaumwolle. Wird Baumwolle mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, so bildet sich je nach den Verhältnissen, welche bei der Darstellung beobachtet werden, die sogenannte Schiessbaumwolle oder die Collodiumwolle. Die beiden Präparate zeigen wesentliche Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften. Die Schiessbaumwolle ist ein sehr explosiver Körper, die Collodiumwolle ist es weit weniger, erstere löst sich in Aether nicht — wenn sie gut bereitet ist —, während Collodiumwolle im genannten Lösungsmittel und besonders in einer Mischung von Alkohol und Aether löslich ist.

Die Schiessbaumwolle findet sich im Handel in wesentlich zwei verschiedenen Formen:

die comprimirte Schiessbaumwolle,
- flockenförmige -

Die letztere hat die Structur der Baumwolle vollständig beibehalten, so dass auch unter dem Mikroskop keine Verschiedenheit wahrzunehmen ist; sie ist rauher anzufühlen, knirscht leise beim Zusammendrücken, ist nicht mehr so biegsam und besitzt ein höheres spec. Gewicht (etwa 0,1).

Die comprimirte englische Schiessbaumwolle zeigt die Structur der Baumwolle nicht mehr, was übrigens aus ihrer Bereitungsart (Zerkleinern in einer den Holländern der Papierfabriken ähnlichen Maschine) leicht erklärlich ist. Sie besitzt ein höheres spec. Gewicht und zwar variirt dasselbe je nach dem Compressionsgrade zwischen 0,5 bis 1,0.

Der Wassergehalt der lufttrocknen Schiessbaumwolle beträgt circa 1,5—2 %, ist somit geringer als der der Baumwolle.

Verfälschungen der Schiessbaumwolle erstrecken sich lediglich auf Zusatz von gewöhnlicher Baumwolle. Erkannt wird letztere nach *Kindt*, indem man das zu untersuchende Präparat mit einer Lösung von Iod in Iodkalium betupft und nachher mit verdünnter Salpetersäure befeuchtet (am besten unter dem Mikroskop). Die Baumwolle färbt sich blau, während die Schiessbaumwolle gelb gefärbt erscheint.

Um kleine Mengen Baumwolle aufzufinden, kann auch die Eigenschaft der Baumwolle benutzt werden, in polarisirtem Lichte sehr hell und farbig zu erscheinen, während die Schiessbaumwolle dieses Verhalten nicht zeigt, sondern nur wenig Licht reflectirt.

Nitroglycerin. Das Nitroglycerin soll eine hellgelbe, ölige, geruchlose Flüssigkeit von süsslichem, brennenden Geschmacke darstellen. Spec. Gewicht = 1,6. — Was die Unreinigkeiten anbetrifft, welche ein Nitroglycerin mitführen kann, so sind dieselben lediglich von der Darstellung bedingt, wenn nicht mit der nothwendigen Sorgfalt operirt wurde. Es können vorhanden sein: Schwefelsäure, Salpetersäure, Wasser, Natronsalze (vom Reinigen herrührend) und überschüssiges Glycerin.

Was den Wassergehalt anbetrifft, so kann eine Bestimmung des spec. Gewichtes Aufschluss geben. Es kann übrigens auch eine directe Wasserbestimmung vorgenommen werden, indem man eine abgewogene Menge im Exsiccator oder Wasserbade bis zu constantem Gewichte trocknet. Bei 100° C. kann selbstverständlich nicht getrocknet werden, denn wenn auch keine Detonation bei dieser Temperatur eintritt, so beginnt doch eine allmähliche Zersetzung unter Abgabe von Untersalpetersäure.

Schwefelsäure, Salpetersäure, Natron- und Kalksalze können leicht mit Wasser ausgezogen und im wässrigen Auszuge nachgewiesen werden.

Umständlicher schon wird die Auffindung von Glycerin. Am zweckmässigsten wird es sein, dasselbe mit Wasser auszuziehen und die Lösung sorgfältig zu verdampfen. Der Rückstand muss den intensiv süsslichen Glyceringeschmack besitzen und darf erhitzt nicht verpuffen. Ein Theil des Rückstandes kann auch mit saurem schwefelsauren Kali erhitzt werden. Geruch nach Acroleïn würde ebenfalls auf unverändertes Glycerin hinweisen.

Auf eine Beimengung, welche dem Nitroglycerin absichtlich gemacht wird, ist ebenfalls noch hinzudeuten. Um nämlich dem unsichern Transport und der gefährlichen Aufbewahrung abzuhelfen, wird oder wurde das Nitroglycerin mit ungefähr 15—20 % wasserfreiem Holzgeist gemischt und bildete so das »methylisirte Sprengöl« (welches jezt kaum noch im Handel anzutreffen sein wird). Eine Bestimmung des Methylalkohols wäre in der Art vorzunehmen, dass man eine abgewogene Menge des Präparates bei gewöhnlicher Temperatur oder besser im Wasserbade bis zu constantem Gewichte eindunsten liesse. Es könnte auch das Nitro-

glycerin durch Zusatz von Wasser (6- bis 8faches Volumen) abgeschieden, durch Abhebern getrennt und nach völligem Befreien vom Wasser (durch Abdunstenlassen bei niedriger Temperatur) gewogen werden. Aus dem wässrigen Auszuge wäre übrigens der Holzgeist durch Destillation leicht abzuscheiden und dann als oxalsaures oder Iodmethyl zu charakterisiren.

Dynamit. Der Dynamit ist eine graubraune, zuweilen röthliche, geruchlose, fettige, teigartige Masse mit einem spec. Gewicht von etwa 1,6 (in ungepresstem Zustande). Die Zusammensetzung des Dynamit ist eine verschiedene. *Nobel's* Dynamit enthält:

75—77 Nitroglycerin,
25—23 Kieselguhr (Infusorienerde).

Nach Analysen von *Schwarz* war die Zusammensetzung zweier Dynamitsorten:

	I. (starke Sorte)	II. Kohlendynamit (schwach)
Nitroglycerin	67,50	56,90
Kreide und Sägespähne . .	30,11	42,13
Feuchtigkeit und Verlust . .	2,39	0,97

Die Werthbestimmung eines Dynamit ist auf folgende Weise auszuführen. Man zieht ein abgewogenes Gewicht mit Alkokol oder Holzgeist, am besten mit Aether, aus und verdunstet die Lösung in einer Platinschale auf dem Wasserbade. Das zurückbleibende Oel wird gewogen und giebt direct den Gehalt des Präparates an Nitroglycerin an. Ebenso kann auch der ausgezogene und nachher getrocknete Rückstand gewogen werden.

Statt der Infusorienerde werden auch andere indifferente Körper dem Nitroglycerin zugegeben; es handelt sich nur einen Stoff zu haben, welcher gute Aufsaugungskraft besitzt und das aufgesaugte Nitroglycerin nicht zu leicht austreten lässt, wodurch natürlich die Handhabung des Präparates gefährlicher würde. Solche Körper sind z. B. calcinirte gemahlene Thone, Asche von Bogheadkohle, gepulverter Alaun oder Bittersalz, Zucker.

Es wurden dem Glycerin auch wirksame Zusätze gegeben, welche, als poröse Körper, dasselbe aufsaugen sollten. Z. B. der Kohlendynamit besteht aus:

	I.		II.
Barytsalpeter .	68		70
Holzkohle . .	12	Harz	10
Nitroglycerin .	20		20

Lithofracteur, eine schwarze, teigförmige Masse, besteht aus:

Nitroglycerin. . .	52
Kieselguhr und Sand	30

Steinkohle	12
Natronsalpeter . . .	4
Schwefel	2

ist dem Dynamit an Sprengwirkung beinahe ebenbürtig. Die Bestimmung des Nitroglycerins kann geschehen, indem man zunächst dem Producte den Natronsalpeter durch Wasser entzieht, hierauf mit Methyl oder Methylalkohol oder Aether das Nitroglycerin auszieht und die Lösung auf oben angegebene Weise behandelt.

Dualin ist ebenfalls ein Nitroglycerinpräparat. Das Nitroglycerin wird von nitrisirtem Sägemehl aufgesogen.

Es besteht aus:

Nitroglycerin . . .	50
feine Sägespähne . .	30
Salpeter	20

Es bildet ein gelblich braunes Pulver und hat das spec. Gewicht von 1,02. Es soll jedoch dieses Präparat dem Dynamit nicht gleichkommen, namentlich weil die nitrisirte Holzfaser nicht die nöthige Absorptionskraft zeigt und weil wegen des geringen spec. Gewichts die Ladung und damit auch die Bohrlöcher voluminöser sein müssen.

Eine Bestimmung des Nitroglycerins kann in der oben angegebenen Weise vorgenommen werden.

Sprenggelatine, ein Gemenge von Nitroglycerin und Nitrocellulose. Zur Trennung und Bestimmung der beiden Bestandtheile wird die Sprenggelatine bei 40 — 50° mit dem 20fachen Gewichte absoluten Methylalkohol ausgezogen. Die Lösung wird mit Chloroform versetzt, wodurch die in Lösung gegangene Nitrocellulose als schleimige Masse abgeschieden wird. Man filtrirt durch ein Leinwandläppchen, wäscht mit Chloroform aus und verdunstet das Filtrat. Der Rückstand ist Nitroglycerin, welches gewogen wird.

Enthält das Sprengmittel Harz, welches ebenfalls in Aether löslich ist, so wird der Aetherrückstand wieder in Aether gelöst und in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron gegossen, wodurch das Harz gelöst wird, das Nitroglycerin sich aber abscheidet; die decantirte Harzlösung wird mit Salzsäure zersetzt und das abgeschiedene Harz auf einem gewogenen Filter gesammelt und bestimmt. Einfacher ist es, das Gemenge von Glycerin und Harz mit Natronlauge zu digeriren, wodurch das Nitroglycerin in Glycerin und Salpetersäure zersetzt wird und das Harz in Lösung geht, aus welcher es dann mit Salzsäure gefällt werden kann.

§ 92. Andeutungen über den allgemeinen Gang der Analyse von Feuerwerkersätzen, Reibzündersätzen u. s. w.

Man kann in allen derartigen Mischungen, der Wirkungsweise nach, wesentlich drei Bestandtheile unterscheiden:

1) diejenigen, welche den Sauerstoff für die rasche Verbrennung

liefern. Es sind gewöhnlich salpetersaures Kali und Natron und chlorsaures Kali;

2) diejenigen, welche verbrennen sollen. Es sind Kohle, Schwefel, Schwefelantimon, organische Materien von starker Brennbarkeit, Colophonium, Harze u. s. w.;

3) diejenigen, mit welchen man den Flammen eine gewisse Farbe ertheilen will, oder die ein Funkensprühen beim Anzünden bewirken. Es sind Zink und Eisen (beide als Feile, oder das Zink als Amalgam), dann einige Salze: salpetersaure Baryterde (für Grün), salpetersaure Strontianerde (für Roth), salpetersaures Natron (zu Gelb), schwefelsaures Kupferoxydammoniak (zu Blau).

(Zündmassen, die Knallquecksilber enthalten, sind frei von anderen Beimengungen. Ihre Lösungen in verdünnter Salpetersäure scheiden auf Zusatz von Schwefelwasserstoff das Quecksilber als Schwefelquecksilber ab.

Unter diesen Substanzen sind im Wasser löslich sämmtliche genannte salpetersauren Salze, das chlorsaure Kali und das schwefelsaure Kupferoxydammoniak.

a) Man übergiesst einige Gramme des Gemenges mit destillirtem Wasser und prüft die filtrirte Lösung.

Chlorsaures Kali findet sich nach dem Abdampfen und Glühen der Lösung, indem es Chlorkalium (an der Silberreaction erkennbar) zurücklässt (geringere Spuren von Chlor könnten von unreinen andern Salzen herkommen). Die Schwefelsäure, die Baryterde, die Strontianerde, das Kupferoxyd, das Ammoniak lassen sich nach den Methoden, die in dem Capitel von der Untersuchung der Säuren, der alkalischen Erden, der Kupfersalze, der Ammoniumverbindungen angegeben sind, erkennen und bestimmen; man befolge zu deren Aufsuchung den Cap. III. angezeigten systematischen Gang der qualitativen Analyse.

b) Das Ungelöstgebliebene wird getrocknet und mit starkem Weingeist übergossen: es lösen sich Harze, die aus der Lösung bei Wasserzusatz als weisse Flocken ausfallen und nach dem Abdampfen als feste unter 100° C. erweichende trennbare Massen zurück bleiben. Ihre Menge lässt sich durch länger fortgesetztes Behandeln des Rückstandes mit heissem Alkohol, bis nichts mehr ausgezogen wird, Abdampfen und Wägen bestimmen.

c) Im Ungelöstgebliebenen suche man sich zunächst durch die Lupe von der Gegenwart metallischer Flimmer zu überzeugen, die, wenn sie sich auffinden und mechanisch durch Schlämmen abscheiden lassen, für sich durch Auflösen in Salzsäure näher, namentlich auf Eisen, Zink und Antimon, geprüft werden können (siehe Capitel III.). Man kann aber auch den ganzen Rückstand mit starker Salzsäure ausziehen und filtriren, um das Filtrat zu untersuchen. Ungelöst bleiben Kohle, Schwefel, Sägespähne oder ähnliche organische Materien.

§ 93. **Zündhölzchenmasse.**

Die Masse der Zündhölzchen, welchen Namen diese haben mögen, lässt sich nach der Wirkungsweise der Bestandtheile in folgender Weise gruppiren.

1) Sauerstoffliefernde Substanzen; es kommen als solche vor: chlorsaures Kali, Salpeter, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd; salpetersaures Bleioxyd, Mennige, chromsaures Kali, chromsaures Bleioxyd.

2) Leichtentzündbare, die Erhitzung oder die Verbrennung einleitende Substanzen; es sind zu nennen: rother und gelber Phosphor (über die Bestimmung siehe S. 120 und 121) und Schwefelantimon, Cyanblei, Blutlaugensalz, unterschwefligsaures Bleioxyd.

3) Solche, die die Verbrennung unterhalten: Schwefel, Wachs, Stearinsäure, Harze, Kohlepulver, Paraffin.

4) Solche, welche blos färbend dienen können: Oker, Ultramarin, Smalte (Schwefelantimon, Mennige, Bleisuperoxyd, Braunstein wirken ebenfalls färbend).

5) Solche, die die Reibung vermehren sollen: feingeschlämmter Sand, Glaspulver.

6) Klebmittel: Gummischleim, Leimlösung, sehr selten Dextrine und Eiweiss.

Man unterscheidet geräuschlose und explosiv sich entzündende Massen. Letztere enthalten chlorsaures Kali, und dann der Gefahr zu leichter Entzündlichkeit wegen keinen oder nur wenig Phosphor.

Oder es wird unterschieden schwefelhaltige und schwefelfreie. Letztere enthalten Wachs, Harze, Stearinsäure als Verbrennungsunterhalter; endlich wird unterschieden in phosphorfreie und phosphorhaltige Massen.

Zur Auffindung dieser Bestandtheile lässt sich in folgender Weise verfahren.

a) Man weicht die Hölzchen in laues destillirtes Wasser ein (nicht über 20° C. warm) und entfernt dann die aufgequollenen oder gut befeuchteten Klümpchen der Masse mechanisch. Die Einweichung geschieht in einer Porzellanschale. Die nach der Entfernung der Hölzchen bleibende Masse wird mit einem Pistill zerdrückt und längere Zeit unter mehrmaligem Umrühren digerirt, dann auf ein Filter gebracht.

(Ist Phosphor an den Hölzchen, so leuchten sie im Dunkeln und stossen befeuchtet den charakteristischen Phosphorgeruch aus. Fehlen diese Anzeigen der Gegenwart von Phosphor, so kann die Flüssigkeit vor dem Filtriren gekocht werden.)

b) Das Filtrat kann enthalten chlorsaures Kali, Salpeter, salpetersaures Bleioxyd, chromsaures Kali, Blutlaugensalz, Gummilösung, Leimlösung, Dextrinlösung und Eiweiss. Man sucht zuerst in einem Theile

der Lösung durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure das Bleioxyd, dann in einem andern durch Eindampfen zur Trockne, vorsichtiges Erhitzen einer kleinen Portion (wobei Explosion möglich ist), Lösen des Rückstandes, Filtriren und Versetzen des Filtrates mit Salpetersäure und Silberlösung die Chlorsäure nachzuweisen. Ein dritter Theil der Flüssigkeit wird eingedampft und der Abdampfungsrückstand geglüht, er reagirt alkalisch, wenn Salpeter zugegen war. Blutlaugensalz giebt sich in der wässrigen Lösung durch seine Reaction auf Eisenoxydsalze zu erkennen. Ob Leim, Eiweiss oder Gummi als klebendes Material diente, erfährt man durch Versetzen eines nicht zu kleinen Theiles des Filtrates mit Aetznatron, Eindampfen zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes in einem Glasröhrchen. Die entweichenden Dämpfe haben Ammoniakgeruch, bräunen Curcumapapier, und erzeugen Nebel in der Nähe eines mit Chlorwasserstoff befeuchteten, an die Mündung des Gläschens gehaltenen Glasstabs, wenn Leim oder Eiweiss angewendet worden; Stärkegummi in der Lösung färbt einen Tropfen Iod blass röthlichblau.

c) Das was auf dem Filtrum bleibt, kann durch Behandeln mit starkem Alkohol in einer Digerirflasche auf Stearinsäure, Paraffin und Harze, und falls nicht etwa beigemengter Phosphor das Kochen der Masse mit dem Alkohol hindert, auf Wachs untersucht werden. Die Masse wird zu dem Ende auf ein Filter gebracht und das Filtrat eingedampft: aus der Consistenz, Schmelzbarkeit u. s. w. des Rückstandes lässt sich auf die Natur der ausgezogenen Substanzen schliessen. Man sehe übrigens Cap. XXII. Untersuchung von Wachs.

d) Ist Phosphor in der Masse, so ist es zweckmässig, vor dem Digeriren mit Alkohol das Ganze mit Salpetersäure zu behandeln, wodurch der Phosphor oxydirt wird.

Sowohl der gelbe als der rothe werden in Phosphorsäure verwandelt.

Derselbe lässt sich zwar durch andere Merkmale vorher schon erkennen, sollten diese aber zu unsicher auftreten, so ist in der mit Salpetersäure behandelten Masse die Phosphorsäure (siehe Cap. III. und VI.) nachzuweisen.

e) In der festen Masse, die nach dem Behandeln mit Wasser und der Filtration ungelöst zurückblieb, ist durch Kochen eines Theiles mit Salzsäure und Filtriren der Lösung nachzuforschen, welche Metalloxyde in dem Zündsatze vorkommen. Es sind also die in Cap. III. angegebenen Reactionen auf Blei, Mangan, Eisen und Antimon vorzunehmen. Bleisuperoxyd, Mennige und Braunstein veranlassen Chlorentwickelung beim Behandeln mit Salzsäure; unterschwefligsaures Bleioxyd giebt Geruch nach schwefliger Säure. Die erstern beiden können am leichtesten durch die Farbe der Zündhölzchenmasse unterschieden werden. Oker bleibt vielleicht grösstentheils ungelöst in Salzsäure, ganz ungelöst bleibt die Smalte. Die Farbe beider und ein Löthrohrversuch werden zur Erkennung

derselben ausreichen. Ultramarin wird durch Salzsäure unter Schwefelwasserstoffgeruch entfärbt.

Kohle, feiner Sand und Glaspulver bleiben ebenfalls in dem Theile, der von Salzsäure nicht gelöst wurde, auch sie werden sich leicht, namentlich mit einer Lupe, erkennen lassen. Ebenfalls ungelöst in Salzsäure bleibt der Schwefel, beim Erhitzen des Rückstandes wird er unter Verbreitung des charakteristischen Geruchs verbrennen, übrigens ist seine Gegenwart an den Zündhölzchen selbst unschwer zu entdecken.

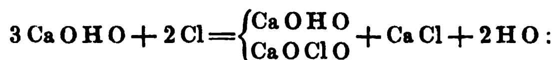
XVI. Capitel.

Bleichsalze, Chlorimetrie.

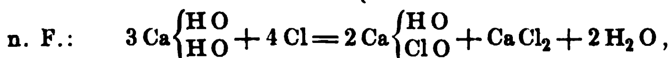
---

§ 94. Die als Bleichmittel in den Gewerben gebräuchlichen Flüssigkeiten sind: Chlorwasser, oder Lösungen von unterchlorigsauren Alkalien (*Labaraque*'s oder *Javelle*'s Lauge), Lösungen von Chlorkalk und zuweilen von unterchlorigsaurer Magnesia. Bei Weitem am häufigsten gebraucht und in grösster Menge dargestellt wird der Chlorkalk.

Derselbe bildet sich bekanntlich durch Ueberleiten von Chlorgas über Kalkhydrat nach der Formel:

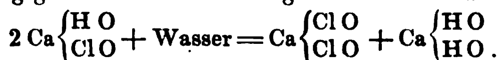


$$3\,CaO\,HO + 2\,Cl = \begin{cases} Ca\,O\,H\,O \\ Ca\,O\,Cl\,O \end{cases} + Ca\,Cl + 2\,H\,O:$$



n. F.: $$3\,Ca\begin{cases} H\,O \\ H\,O \end{cases} + 4\,Cl = 2\,Ca\begin{cases} H\,O \\ Cl\,O \end{cases} + Ca\,Cl_2 + 2\,H_2\,O,$$

und besteht darnach im reinen, trockenen Zustande aus einer Verbindung, die als Kalkhydrat betrachtet werden kann, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten ist, aus Chlorcalcium und Wasser. Wird der Chlorkalk mit Wasser zusammengebracht, so zersetzt sich die Chlorverbindung gradeauf in unterchlorigsauren Kalk und Kalkhydrat:



$$2\,Ca\begin{cases} H\,O \\ Cl\,O \end{cases} + \text{Wasser} = Ca\begin{cases} Cl\,O \\ Cl\,O \end{cases} + Ca\begin{cases} H\,O \\ H\,O. \end{cases}$$

Die Chlorkalke des Handels enthalten ausser den angegebenen Verbindungen in der Regel noch einen Ueberschuss an Kalkhydrat und Wasser, und wohl durch letzteres gebildet kleine Mengen von unterchlorigsaurem Kalk. Geringe Mengen von kohlensaurem Kalk fehlen wohl nie, und ausserdem können Beimengungen vorhanden sein, die vom Kalksteine herkommen, der zum Darstellen des Kalkhydrates diente.

Der eigentlich wirksame Bestandtheil in der wässrigen Chlorkalk-

lösung ist der unterchlorigsaure Kalk oder vielmehr die unterchlorige Säure. Ein Aequivalent dieser Säure, ClO, n. F.: Cl_2O, wirkt nach übereinstimmenden Erfahrungen auf die in der Chlorimetrie gebrauchten Reagentien gerade so stark wie zwei Aequivalente Chlor, auch als Bleichmittel vertritt ein Aeq. derselben 2 Aeq. Chlor. Die Wirkung freien Chlors und der unterchlorigen Säure stehen auch in der Anwendung als Bleichmittel in dem genannten Verhältniss und man darf sie als oxydirende bezeichnen.

Die Aufgabe der Chlorimetrie ist es, in solchen Flüssigkeiten den Gehalt an wirksamem Chlor zu bestimmen. Nur der Chlorkalk ist unter den genannten Körpern Handelsartikel, und es muss bei dessen Beurtheilung ein Normalmaass aufgestellt werden. Man geht hier von zwei ganz verschiedenen Grundlagen aus.

Gay Lussac, dem man die Anbahnung zweckmässiger chlorometrischer Methoden verdankt, drückt den Gehalt der Bleichflüssigkeiten nach Graden aus. Hundertgrädig nennt er eine solche Flüssigkeit, die in einem Liter gerade ein Liter Chlorgas (bei 0° C. und 760 Millim. Barometerstand) enthält. Er bereitete sich eine solche Normallösung durch Einleiten von Chlorgas auf den Boden einer offenen Literflasche, Verschliessen derselben, sobald angenommen werden konnte, sie sei möglichst mit Chlor gefüllt und die Luft ausgetreten. Die verschlossene Flasche wurde unter verdünnter Kalkmilch geöffnet, etwas Flüssigkeit eintreten gelassen, fest verschlossen und geschüttelt, wieder unter Kalkmilch geöffnet und so fortgefahren, bis das Volum des in der Flasche noch enthaltenen Gases nicht mehr abnahm. Es konnte Luft in der Flasche zurückgeblieben sein, — diese wird nicht absorbirt von der Kalkmilch, — und man hatte in jedem Falle eine Flüssigkeit auf diese Weise erzeugt, die in einem Volum ein Volum Chlor enthielt. Es musste nun auf den Temperaturgrad und Barometerstand noch reducirt werden, unter welchen der Versuch ausgeführt wurde. In einem Liter Flüssigkeit wird, da erhöhte Temperatur und verminderter Luftdruck beide ausdehnend auf das Chlorgas wirkten, weniger als 1000 C. C. desselben enthalten sein. Es sei (wir unterlassen die Angabe der Berechnungsweise als nicht hierher gehörend) z. B. 950 C. C. Chlorgas im Liter gefunden. In diesem Falle wird die Normallösung, mit welcher die Bleichflüssigkeiten gemessen werden sollen, so abgestimmt, dass 95 C. C. derselben hinreichen, um in 100 C. C. der Chlorkalklösung gerade aufzugehen.

Eine fragliche Bleichlauge, von welcher 100 C. C. gerade 100 C. C. der Normalflüssigkeit erfordern, heisst 100 grädig, eine, wovon 125 C.C. erforderlich sind, um dieselbe Wirkung mit 100 C. C. Normallösung hervorzubringen, 80 grädig, und eine solche, wovon es hierzu nur 10 C. C. bedarf, 1000 grädig. Diese Methode der Bezeichnung des Gehaltes ist häufig noch im Handel gebräuchlich, deshalb sollte hier ein Begriff von derselben gegeben werden.

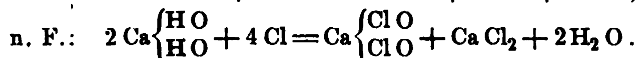
Sie drückt also aus, wie viel Volumina Chlor in einem gewissen Volumen Flüssigkeit enthalten seien. Es ist diese Bezeichnungsweise mangelhaft, insofern sehr häufig von grosser Wichtigkeit ist, zu wissen, wie viel Chlor dem G e w i c h t e nach in einer derartigen Flüssigkeit enthalten ist, während die Kenntniss des Volums ohne jede praktische Bedeutung ist.

Um indess die Möglichkeit der Reduction der Volumina in das Gewicht des Chlors zu geben, diene Folgendes: Ein Liter Chlorgas wiegt 3,1689 Gramm (*Gay Lussac* nahm an: 3,18); hundertgrädiger Chlorkalk ist ein solcher, von dem 10 Gramm abgewogen zu einem Liter Flüssigkeit aufgelöst gerade 1000 C. C., d. i. ein Liter Normallösung (oder der 10te Theil dieses Liters Lösung 100 C. C. Normallösung) erfordern, und derselbe enthält also genau genommen in 10 Grm. 3,1689 Grm. Chlor, im Kilogramm daher 316,89 Grm. Chlor oder 31,689 %. An die Stelle dieser Bezeichnungsweise ist eine andere getreten, die die Gewichtsprocente an wirksamem Chlor angiebt.

Der stärkste Chlorkalk, der nach der Theorie in wässeriger Lösung durch Einleiten von Chlor in Kalkmilch dargestellt werden kann, ist der, welcher nur die Verbindung $CaO, ClO + CaCl + 2HO$, (n. F.: $Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$, enthält.



$$2CaOHO + 2Cl = CaOClO + CaCl + 2HO,$$



n. F.: $$2Ca\begin{cases}HO\\HO\end{cases} + 4Cl = Ca\begin{cases}ClO\\ClO\end{cases} + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Das Aequivalent derselben wäre 145. Ein Aequivalent enthält aber 43,5 ClO, welche in ihrer Wirkung gleich 2 Aeq. Chlor, das ist $= 2 \times 35,5 = 71$ sind. In 145 Theilen solchen Chlorkalks können also im Maximum 71 Theile wirksames Chlor enthalten sein, und dies entspricht 48,96 %. Es können *Gay Lussac*'sche Grade, die als Stärkebezeichnung im Handel noch sehr gebräuchlich sind, leicht in Procente umgerechnet werden. (*Gay Lussac* nahm an, sein 100 grädiger Chlorkalk enthalte 31,8 — nicht 31,689 — Proc. Chlor). Multiplicirt man daher *Gay Lussac*'sche Grade mit 0,318, so erhält man die Procente, und dividirt man die gefundenen Procente durch 0,318, so erfährt man die Grade nach *Gay Lussac*.

Tabellarische Uebersicht der in den verschiedenen Ländern üblichen chlorometrischen Grade.

Die f r a n z ö s i s c h e n Grade geben an, wie viel Liter Chlorgas 1 Kilogramm des untersuchten Chlorkalkes bei 0° C. und 760 Millimeter Barometerstand zu geben vermag, während die e n g l i s c h e n Grade ausdrücken, wie viel Gewichtsprocente an wirksamem Chlor in 100 Th. des Chlorkalkes enthalten sind. Dieselbe Art der Gehaltsangabe ist auch in Deutschland, Russland und Amerika üblich.

Französ. Grade	Englische Grade	Französ. Grade	Englische Grade	Französ. Grade	Englische Grade
63	20,02	85	27,01	107	34,00
64	20,34	86	27,33	108	34,32
65	20,65	87	27,65	109	34,64
66	20,97	88	27,96	110	34,95
67	21,29	89	28,28	111	35,27
68	21,61	90	28,60	112	35,59
69	21,93	91	28,92	113	35,91
70	22,24	92	29,23	114	36,22
71	22,56	93	29,55	115	36,54
72	22,88	94	29,87	116	36,86
73	23,20	95	30,19	117	37,18
74	23,51	96	30,51	118	37,50
75	23,83	97	30,82	119	37,81
76	24,15	98	31,14	120	38,13
77	24,47	99	31,46	121	38,45
78	24,79	100	31,78	122	38,77
79	25,10	101	32,09	123	39,08
80	25,42	102	32,41	124	39,40
81	25,74	103	32,73	125	39,72
82	26,06	104	33,05	126	40,04
83	26,37	105	33,36	127	40,36
84	26,69	106	33,68	128	40,67

Eine chlorimetrische Methode, die wohl den Vorzug vor allen anderen verdient, ist die von *Fr. Mohr* verbesserte *Penot*'sche. Sie beruht darauf, dass Chlorkalk die arsenige Normallösung durch Bildung von Arsensäure oxydirt, also auf dieselbe ganz wie Iodlösung wirkt. Wird zu einer Chlorkalklösung überschüssige (Zehntel-) Normallösung von arseniger Säure hinzugefügt, dann etwas Stärkekleister beigemischt und endlich mit Iodlösung austitrirt, d. h. von dieser so lange hinzugefügt, bis die blaue Reaction eintritt, so hat man, unter der Voraussetzung, dass man den Titre der Iodlösung kennt, das Maass für den Chlorkalkgehalt. Ein Beispiel wird die Reactionen und ihre Bedeutung, sowie zugleich das Verfahren deutlicher machen.

Man wägt 1 Gramm des zu untersuchenden Chlorkalks ab, bringt ihn in eine Porzellanreibschale, reibt ihn unter anfangs ganz geringem, später mit mehr Wasserzusatz, bis Alles zu einer Milch ohne Rücklassung von Knötchen geworden, ab. Diese milchige Flüssigkeit bringt man in eine Mischflasche und setzt derselben von der oben Capitel II. näher bezeichneten Zehntelnormallösung von arseniger Säure einen Ueberschuss hinzu. Man findet, ob davon genug zugegeben ist, indem man einen Tropfen des Gemisches auf ein mit Iodkalium und Kleister bestrichenes Papier fallen lässt, auf dem keine Bläuung erfolgen darf, wenn arsenige

Säure genug vorhanden ist. Man habe 80 C. C. der zehntelnormalen Lösung von arseniger Säure hinzugefügt. Nun rührt man wenig Stärkekleisterlösung in das Gemisch. Die Iodlösung sei die hundertnormale, sie habe aber den Titre durch längere Aufbewahrung etwas geändert, so dass 1 C. C. zehntelnormaler arsenigsaurer Lösung 11 C. C. Iodlösung entsprechen. Von dieser Iodlösung habe es 20 C. C. bedurft, um das Eintreten der blauen Färbung zu bewirken. Es sind also $\frac{20}{11}$ C. C., das ist 1,81 C. C. arsenigsaurer Lösung von den 80 C. C., die ursprünglich zugesetzt wurden, abzuziehen, es bleiben also noch 78,19 C. C. derselben, welche durch die Wirkung des Chlorkalks in Arsensäurelösung umgewandelt wurden. Jeder C. C. der zehntelnormalen arsenigen Lösung entspricht aber 0,003546 Gramm Chlor, so dass $0,003546 \times 78,19 = 0,27725$ Grm. Chlor in 1 Grm. des Chlorkalks (das ist 27,725 Gewichtsprocent) enthalten sind. Sicherer geht man, wenn man 3 Grm. abwägt, zerreibt und auf 300 C. C. Flüssigkeit verdünnt, von dieser sodann 100 C. C. zur Probe nimmt und diese, wenn irgend Bedenken gegen die Zuverlässigkeit der Ausführung der Probe stattfindet, mit nochmals 100 C.C. wiederholt.

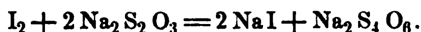
Will man den Chlorgehalt direct in Procentzahl ausgedrückt haben, so stellt man sich zweckmässig nach *Penot* seine arsenigsaure Lösung in der Art her, dass jedes Cubikcentim. derselben 1 C. C. Chlorgas anzeigt. Daher löst man 4,436 Grm. As_2O_3 unter Zusatz von 13 Grm. reinem kohlensauren Natron in 6—700 C. C. Wasser bei gelinder Wärme und bringt alsdann die erkaltete Lösung auf 1 Liter. *Penot* misst nun 50 C.C. einer 1 procenthaltigen Chlorkalklösung ab, giebt die innige Mischung, wie sie ist, ohne den Bodensatz zu entfernen, in ein Becherglas und tröpfelt aus der Bürette die Arsenlösung zu, so lange ein Tropfen der Mischung Iodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut. Die Anzahl der verbrauchten C.C. der Arsenlösung giebt die Anzahl C.C. Chlorgas, die in 50 C.C. der untersuchten Bleichkalklösung enthalten sind. Nun enthalten 50 C.C. derselben 0,5 Grm. Chlorkalk, man braucht also nur die Anzahl der verbrauchten C.C. der Arsenlösung mit 2 zu multipliciren, um die chlorimetrischen Grade zu erhalten. Hätte man also 30 C.C. der Arsenlösung auf 50 C.C. der Chlorkalklösung verbraucht, so enthält der letztere $30 \times 2 = 60$ Grade (d. h. 1 Kilogrm. giebt 60 Liter Chlorgas) oder $60 \times 3,1776$ (1 Liter Chlorgas bei 0^0 und 760 Millimeter Druck wiegt ja 3,1776) = 19,066 Procent Chlor.

Für Chlorwasser, Chlornatronlösung und jede bleichende Flüssigkeit kann das nämliche Verfahren angewendet werden; bei ersterem ist nur zu rathen, dass man sich versichere, ob genug Alkali in der arsenigsauren Lösung vorhanden sei, oder dass man etwas reines kohlensaures Natron im Ueberschuss dem Chlorwasser zusetze, ehe man den Stärkekleister und die Iodlösung dazubringt. Gasförmiges Chlor, wie es z. B. aus Salzsäure

durch Einwirkung von Braunstein ausgetrieben wird, lässt sich durch Iodkaliumlösung, das ist Freimachen einer äquivalenten Menge Iod, bestimmen. Ueber das Verfahren ist das Nöthige gesagt Cap. V. Iod und Cap. X. Braunsteinanalyse.

Das *Wagner*'sche Verfahren der Chlorkalkprüfung, welches in der Technik allgemein angewendet zu werden verdient, beruht darauf, dass man ein bestimmtes Volumen Chlorkalklösung mit Iodkalium versetzt und darauf durch Ansäuern mit Salzsäure die Ausscheidung einer dem vorhandenen wirksamen Chlor äquivalenten Menge Iod veranlasst, welche letztere durch Titriren mit Natriumhyposulfitlösung bestimmt wird.

Iod und unterschwefligsaures Natron wirken derart aufeinander, dass 2 Atome Iod und 2 Molecüle unterschwefligsaures Natron einerseits 2 Molecüle Iodnatrium und andererseits ein Molecül tetrathionsaures Natron bilden:



$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaI + Na_2S_4O_6.$$

Die Endreaction wird ersichtlich gemacht durch Zusatz von Stärkekleister: in dem Momente, wo alles Iod in Iodnatrium verwandelt ist, wird die blaue Flüssigkeit entfärbt. Die Ausführung und Berechnung der Analyse ist ganz so vorzunehmen, wie bei der oben angeführten Methode. Zu bemerken ist nur, dass die frisch bereitet anzuwendende Kaliumiodidlösung im Ueberschuss zugesetzt werden muss, um die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf die Tetrathionsäure zu verhindern. Bekanntlich findet beim Zusammentreffen von Tetrathionsäure mit unterchloriger Säure oder Hypochloriten Bildung von Schwefelsäure, Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt, wobei dieses letztere eine entsprechende Iodmenge zur Zersetzung beansprucht und schliesslich das Resultat herabstimmt.

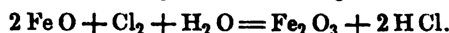
Wagner empfiehlt nun auf 1 Grm. Chlorkalk 6 Grm. Iodkalium anzuwenden und schreibt vor, zu dem erhaltenen Gemische verdünnte Salzsäure unter Umschütteln so lange zuzusetzen, bis schwach saure Reaction eintritt.

Der verursachte Verbrauch an Iodkalium kann bei der Bequemlichkeit der *Wagner*'schen Methode nicht in's Gewicht fallen, zumal es leicht ist, das verbrauchte Iod wieder zu gewinnen.

Für eine rasche Regeneration schlägt *Winkler* folgendes Verfahren vor: Die von den chlorimetrischen Bestimmungen herrührenden Lösungen werden mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, oder Eisenchlorid, oder mit nitroser Schwefelsäure gemischt und in einer Flasche anhaltend mit Schwefelkohlenstoff durchgeschüttelt. Durch einen Scheidetrichter werden beide Flüssigkeitsschichten getrennt und wenn man nun den mit Iod beladenen Schwefelkohlenstoff im Wasserbade der Destillation unterwirft, so geht ein schwach iodhaltiges Destillat über und in der Retorte bleibt ein loser Kuchen von Iod zurück, welches man zur Sicherheit noch umsublimiren kann.

Es sind noch sehr viele andere Vorschläge für die Prüfung chlorhaltiger Flüssigkeiten vorhanden; die meisten der Methoden, älterer wie neuerer, haben aber weder an Einfachheit, noch an Präcision etwas vor den angeführten voraus, so dass wir nur noch die folgende besprechen wollen.

Die Methode von *Graham-Otto* beruht auf der Umsetzung von 2 Aeq. Eisenoxydul durch 1 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Wasser in Eisenoxyd und Chlorwasserstoffsäure nach folgender Gleichung:



$$2\,FeO + Cl_2 + H_2O = Fe_2O_3 + 2\,HCl.$$

Der Uebergang eines Eisenoxydulsalzes in Eisenoxydsalz kann durch Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz) leicht und scharf nachgewiesen werden, weil dieses letztere mit Eisenoxydulsalzlösungen einen intensiv blauen Niederschlag, mit Eisenoxydsalzlösungen im Gegentheil nur eine bräunlichgelbe Färbung ohne den geringsten Niederschlag hervorbringt. Das Eisenoxydulsalz, welches sich am besten zu dieser Bestimmung eignet, ist der Eisenvitriol, $SO_4Fe + 7\,H_2O$, dessen Aequivalent 139 ist.

Es werden also 2 Aeq. $SO_4Fe + 7\,H_2O = 2 \times 139 = 278$ Eisenvitriol durch 1 Aeq. Chlor $= 35,5$ in Eisenoxydsalz verwandelt. Es stehen aber approximativ $35,5 : 278 = 5 : 39$.

Es sind also 5 Th. Chlor erforderlich, um 39 Th. reinen Eisenvitriol in Oxydsalz zu verwandeln, oder 0,5 Chlor für 3,9 Eisenvitriol.

Diesen letzteren bereitet man eigens für diese Reaction, indem man käuflichen reinen Eisenvitriol in verdünnter heisser Schwefelsäure auflöst und die erhaltene Lösung zur Reduction etwa vorhandenen Eisenoxyds mit Eisenfeile oder Eisendraht längere Zeit digerirt. Die so erhaltene concentrirte und gesättigte Eisenvitriollösung filtrirt man in ein geräumiges, halb mit Alkohol gefülltes Glas, so dass die Tropfen aus dem Trichter unmittelbar in den Alkohol fliessen. Der Eisenvitriol ist in Alkohol unlöslich; er fällt also sogleich in Form eines bläulichgrünen feinen Krystallpulvers zu Boden. Dieses wird auf ein Filtrum gebracht, mit Alkohol gewaschen, am *Bunsen*'schen Apparat abgesaugt, bei gewöhnlicher Temperatur auf Fliesspapier getrocknet, und so wie es nicht mehr nach Alkohol riecht, in kleinen gut geschlossenen Flaschen zum Gebrauche aufbewahrt.

Von diesem Vitriol werden 3,9 Grm. genau abgewogen, in etwa 50 C.C. gekochtem Wasser gelöst und mit mehreren Tropfen Schwefelsäure angesäuert.

[Statt des Eisenvitriols könnte man auch eine correspondirende Menge schwefelsaures Eisenoxydulammoniak, dessen Bereitung Cap. III. S. 59 angegeben ist, oder auch ganz einfach die Lösung der entsprechenden Quantität metallischen Eisens in etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure direct anwenden. 0,8 Grm. Eisendraht entsprechen 4,0 Grm. krystallisirtem Eisenvitriol. Da aber das Eisen nie chemisch rein ist,

kann man, ohne einen sichtbaren Fehler zu begehen, die Lösung von 0,8 Grm. Eisen als 3,9 Grm. Eisenvitriol entsprechend annehmen.]

Andererseits werden 5 Grm. Chlorkalk abgewogen und in einer mit Ausguss versehenen Porzellanreibschale mit wenig Wasser zu einem ganz gleichförmigen Brei zerrieben. Auf dieses Zerreiben ist die grösste Sorgfalt zu verwenden, damit eine ganz gleichmässige Vertheilung des Chlorkalks in dem Wasser stattfindet und nicht die geringsten Klümpchen bleiben. Durch allmählichen Zusatz von mehr Wasser verdünnt man den Brei zu einer Milch, die man in ein Rohr giesst, welches unten geschlossen und in 100 gleiche Raumtheile getheilt ist. Wie gross diese Raumtheile sind, ist unwesentlich, sobald sie nur unter einander gleich sind, doch giebt man ihnen gewöhnlich die Grösse eines halben C.C., so dass der Cylinder bis oben 50 C.C. fasst.

Nach dem Ausgiessen der Chlorkalkmilch in den Messcylinder spült man den Mörser wiederholt mit kleinen Mengen von Wasser nach, giesst diese ebenfalls in den Cylinder, bis gerade der Nullpunkt erreicht ist und mischt dann die ganze Flüssigkeit, indem man die Oeffnung des Cylinders mit dem Ballen der rechten Hand schliesst und kräftig schüttelt. Das Ganze muss dann eine gleichmässig milchige Flüssigkeit darstellen, in der keine Klümpchen vertheilt sind.

Von dieser Flüssigkeit giesst man unter stetem, starkem Umrühren in die Eisenvitriollösung und prüft von Zeit zu Zeit, ob noch unzersetztes Eisenoxydulsalz vorhanden ist. Man hebt hierzu mit einem Glasstabe einen Tropfen der Flüssigkeit heraus und mischt ihn auf einem weissen Teller mit einem Tropfen Ferridcyankaliumlösung. So lange noch viel Oxydulsalz vorhanden ist, entsteht ein intensiv blauer Niederschlag; in dem Maasse, wie das Oxydsalz sich vermehrt, wird die Färbung mehr und mehr grün, bis zuletzt bei reinem Oxydsalze eine braungelbe Färbung eintritt. Dieser allmähliche Uebergang der Färbung giebt einen Anhalt über die fortschreitende Zersetzung und zugleich über die Menge der zuzugebenden Chlorkalklösung. So lange die Farbe des Niederschlags noch blau ist, kann man unbedenklich noch 5 Raumtheile der Lösung zugeben, ohne zu prüfen, nach und nach, muss man aber nach wenigen Tropfen die Probe vornehmen.

Die Ferridcyankaliumlösung darf nicht lange aufbewahrt werden, sondern muss häufig erneuert werden, weil sie sich allmählich zersetzt und dann Ferrocyankalium enthält. Letzteres giebt aber mit eisenoxydhaltigen Flüssigkeiten ebenfalls blaue Niederschläge, so dass man bei einer solchen Flüssigkeit die Operation kaum zu Ende bringen kann, jedenfalls aber ganz fehlerhafte Resultate erhält.

Um nun den Chlorgehalt des Chlorkalkes zu erfahren, hat man zu berücksichtigen, dass die 3,9 Grm. des angewandten Eisenvitriols genau 0,5 Grm. Chlor verlangen, man hat demnach nur zu berechnen, wie viel Chlor in der Gesammtmenge enthalten war. Seien y Raumtheile der

Chlorkalkmilch verbraucht, so verhalten diese sich zu 100 Raumtheilen, wie 0,5 Grm. Chlor zu der in 100 Raumtheilen enthaltenen Menge Chlor, oder:

$$y : 100 = 0,5 : x.$$

Seien z. B. 34 Raumtheile Chlorkalklösung verbraucht, so ist $\frac{100 . 0,5}{34} = x = 1,47$, oder die in 5 Grm. Chlorkalk enthaltene Menge wirksames Chlor. Da man 5 Grm. angewandt hat, so braucht man den Werth von x nur mit 20 zu multipliciren, um den Chlorgehalt von 100 Grm. oder den Procentgehalt zu finden, also in diesem Falle 1,47 . 20 = 29,4 Proc.

Man kann die Rechnung vereinfachen, indem man für die 3 constanten Zahlen 100 . 0,5 . 20 ihren Werth setzt und diesen durch die jedesmalige Zahl der verbrauchten Raumtheile Flüssigkeit dividirt, also

$$\frac{100 . 0,5 . 20}{y} = \frac{1000}{y} \text{ oder hier } \frac{1000}{34} = 29,4.$$

Bei der Ausführung der Chlorkalkprüfung nach dieser Methode bemerkt man bei jedesmaligem Zusatze der Chlorkalklösung einen deutlichen Chlorgeruch, der namentlich stark auftritt, wenn man etwas rasch eingiesst. Da man den Gehalt an Chlor aber messen will, so bezeichnet jeder Chlorgeruch einen Verlust, der die Bestimmung mehr oder weniger ungenau machen muss und welchem selbst durch starkes Rühren beim Eingiessen nicht gänzlich vorgebeugt werden kann.

XVII. Capitel.

Ackererde.

§ 95. Will man alle Momente, die den agronomischen Werth des Bodens bedingen, bei der Untersuchung desselben ins Auge fassen, so wird die Analyse der Ackererde zu einer sehr schwierigen und zeitraubenden Arbeit. Ganz abgesehen davon, dass von den physikalischen Eigenschaften eines Bodens, Lockerheit oder Dichtigkeit, gröberer oder feinerer Vertheilung der Bestandtheile, mittlerem Feuchtigkeitsgehalte u. s. w. ein grosser Theil seiner Wirksamkeit abhängt und dass die Untersuchung dieser Eigenschaften nach verschiedenen Methoden, und von verschiedenen Anschauungen ausgehend ausgeführt werden kann, ist die eigentlich chemische Analyse ein sehr verwickeltes Geschäft. Sie wäre das dann schon, wenn es sich darum handelte, die Art und Menge aller vorkommenden Bestandtheile in der Ackererde festzustellen, weil die Mannigfaltigkeit derselben an organischen und unorganischen Stoffen sehr gross, und die Menge einzelner davon sehr gering und nicht leicht bestimmbar ist. Beträchtlich complicirter wird aber die Arbeit, wenn die Erwägung hinzutritt: was von allem dem Vorfindlichen bedingt den Kraftzustand des Bodens für die nächsten Anpflanzungen? Offenbar gehen die Bodenbestandtheile nur im gelösten Zustande in den Pflanzenkörper ein; dennoch wäre es ganz falsch, wollte man den Kraftzustand proportional setzen der Art und Menge der im Wasser löslichen und als zur Pflanzennahrung nöthig erkannten Stoffe, denn Wasser ist nicht das im Boden thätige Lösungsmittel, sondern es ist Wasser, worin Kohlensäure, organische Materien, Salze u. s. w. in wechselnder Menge gelöst sind, und welche sämmtlich auf die lösende Kraft des Wassers ihre Wirkung üben. Es ist, bei der unvollkommnen Kenntniss der Vorgänge, die den Uebergang der Bodenbestandtheile in die Wurzel bewirken, begreiflich, dass unter den Chemikern nicht Uebereinstimmung herrscht über die Methoden, wie die Analyse der Ackererde am zweckentsprechendsten ausgeführt werden soll.

Das Nachfolgende giebt Anweisung zur Feststellung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Bodens und zur Ermittelung 1) der im Grossen und Ganzen ihn constituirenden Hauptbestandtheile, sowie 2) der stets in geringerer Menge vorkommenden, aber für das Pflanzenwachsthum als sehr wirksam anerkannten Stoffe. Ueber mehr oder minder eingreifende Weiterausführungen der Bodenanalyse ist namentlich zu vergleichen: *E. Wolf*, Entwurf zur Bodenanalyse (*Fresenius*' Zeitschrift

für analyt. Chem. 3. S. 85, aus »Landwirthschaftliche Versuchsstationen«, Band VI. 1864); ferner: *Fr. Mohr*, Lehrbuch der chem.-analyt. Titrirmethoden, und *R. Fresenius*, Anleitung zur quantit. chem. Analyse. *W. Hager*'s Untersuchungen. Band I. S. 617—635; *Fehling*, Handwörterbuch 1875. Bd. II. Lieferung 2. S. 118—138.

Voruntersuchung der Ackererden.

Die zu den Versuchen nöthigen Proben der Erde werden von verschiedenen Stellen des Feldes genommen; zu dem Ende wird die Oberfläche vom Rasen etc. gereinigt und nun ein ungefähr 40 Centim. tiefes Loch, bis auf den Untergrund gehend, gegraben. Man sticht jetzt von einer der vertikalen Seiten von oben nach unten mehrere gleichdicke Schichten ab, wirft sie auf eine Unterlage, mengt sie gut durcheinander und prüft sie nun zunächst auf

A. das scheinbare specifische Gewicht der Erde. Dies ist zu ermitteln, weil es oft von Wichtigkeit ist, zu wissen, wie viel nach gemachter chemischer Analyse von einem gewissen Bestandtheile der Erde auf einen gewissen Flächeninhalt und für eine bestimmte Tiefe berechnet kommt, und weil die wasserhaltende Kraft der Erde auf diese Art bestimmbar wird.

Man sticht mit einem Weissblechrohre 80 Cm. lang und etwa 4 Cm. weit, oben, wie die in chemischen Laboratorien gebrauchten Korkbohrer, mit einem Querriegel oder Doppelhebel versehen, um leichter drehen zu können, und äusserlich in Decimeter der Höhe nach eingetheilt, in den zuvor zerriebenen und an der Luft getrockneten Boden bis zu einer gewissen Tiefe ein, hebt so ein cylindrisches Stück der Erde von gewisser Höhe und Weite aus, schüttet dies auf die Wage und bestimmt sein Gewicht. Dies wiederholt man etwa noch 6 mal und zieht durch Addition der Resultate und Division mit 6 das Mittel. Man kennt das Volum eines Cylinderabschnittes von 1 Decimeter Höhe oder kann es aus der Weite und Höhe berechnen und erfährt so das Verhältniss des Gewichtes, das ein gewisses Volum der Erde, z. B. ein Liter oder Cubikdecimeter hat. Man kann sich dazu auch eines jeden anderen Gefässes von bekanntem Inhalte bedienen, indem dasselbe mit der Erde gefüllt und gewogen wird.

B. Das wirkliche specifische Gewicht der Erde wird in einer kleinen Flasche, deren Gewicht im leeren Zustande m, deren Gewicht n ferner gefüllt mit destillirtem Wasser bis zu einer gewissen Marke man kennt. Man erfährt daher das Gewicht des von ihr gefassten Wassers o durch Abzug des Gewichts m der leeren Flasche von dem der gefüllten n. In dieselbe wird eine vorher abgewogene Menge p gepulverter und getrockneter Erde geschüttet und Wasser bis zur Marke zugegossen. Die abgewogene Erde hatte man vor dem Einfüllen in die Flasche mit etwas Wasser gekocht, um die anhängenden Luftblasen zu

entfernen. Man wägt nun wieder, zieht das Gewicht der leeren Flasche m vom Gesammtgewichte q ab, erhalte z. B. z, und erfährt, wie viel das Wasser beträgt, das durch Erde in der Flasche ersetzt worden, durch folgende Rechnung: Man zählt zusammen das Gewicht des Wassers o und das der Erde p, und zieht davon z ab, der Unterschied von $o+p$ und z ist das Gewicht des verdrängten Wassers s. Der Ausdruck für das Gewicht der Erde, verglichen mit dem des von ihr verdrängten Wassers, letzteres $= 1$ angenommen, mit andern Worten: das specifische Gewicht der Erde ist $s : p = 1 : x$, oder wird gefunden, wenn man mit dem Gewichte des verdrängten Wassers s in das Gewicht p der zum Versuche genommenen Erde dividirt.

C. Der Feuchtigkeitsgehalt der lufttrockenen Erde wird bestimmt durch Abwägen von etwa 100 Grm. lufttrockener (d. h. zerriebener und längere Zeit an trockener Luft gelegener) Erde in einem bedeckbaren Blechgefässe, sodann Erwärmen desselben in einer Temperatur von 120° bis 150° Cels., am besten in dem Luftbade und Wiederwägen des beim Herausnehmen zu bedeckenden Gefässes (weil leicht Feuchtigkeit angezogen wird), bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

D. Die wasserhaltende Kraft der Erde wird, bezogen auf ein gewisses Gewicht derselben, gefunden, wenn man etwa 200 Grm. auf einen Glastrichter bringt, der am untern Theile des Kegels mit lockerer Baumwolle leicht verschlossen ist, Wasser darauf schüttet, so dass die Erde sich ganz durchnetzen kann, den Trichter mit einer Glasscheibe bedeckt und, nachdem kein Wasser mehr abtropft, einige Löffel voll von der Erde auf die Wage bringt, abwägt, sodann, wie bei *C.* angegeben, trocknet und wieder wägt.

Man kann aus diesem Versuche *A.* und dem *D.* leicht berechnen, wie viel Wasser ein gewisses Volumen der Erde zurückzuhalten vermag.

E. Mechanische Zerlegung der Erde in ihre Bestandtheile und Bestimmung derselben. Begreiflich ist das Verhältniss der groben Gesteinsstücke zu den feinern Theilchen einer Ackererde, dem Schlamm, Sand u. s. w. von grossem Einflusse auf ihre übrigen Eigenschaften. Man sucht deshalb dieses Verhältniss so annähernd als möglich durch Versuche zu ermitteln und zugleich zu erfahren, in welchem Verhältnisse die Pflanzenreste zu den mineralischen Massen stehen. Dies geschieht durch Sieben und Schlämmen. Man sucht die Erde in 1) Kies, 2) grandigen Sand, 3) Streusand, 4) Staubsand und 5) feinste abschlämmbare Theile zu zerlegen. Zu dem Zwecke hat man ein Sieb mit Oeffnungen von 3,5 mm, durch welches man von einem gewissen Gewicht lufttrockener Erde den Kies scheidet, durch Reiben und Begiessen mit Wasser von anhängendem Sand reinigt, trocknet und nach Auslesen der Holz- und Wurzeltheile abwägt. Das durch das erste Sieb Hindurchgefallene kommt in ein zweites mit Maschen von 0,75 mm, und wird auf gleiche

Weise behandelt und dem Gewicht nach bestimmt. Man erhält so die Feinerde. Die darin befindlichen organischen Reste werden nicht ausgelesen, sondern durch den Glühverlust bestimmt; die auf dem Siebe zurückbleibende Masse ist der grandige Sand. Das Durchgelaufene wird in einem cylindrischen Gefässe, das nahe am obern Rande eine seitliche Ausmündung hat, mit Wasser übergossen und eingerührt, während immer neues Wasser nachfliesst, und fortgefahren, bis beinahe nur klares Wasser abläuft.

Das seitlich ausfliessende, sandführende Wasser wird gesammelt, bis sich Alles darin gesetzt hat, dann in ein hohes Gefäss mit Wasser gebracht, gerührt, einige Minuten ruhig stehen gelassen, und nun die feinsten, noch suspendirten Theilchen vom Bodensatze abgegossen und in einem andern Gefässe der Ruhe überlassen. Mit diesem Geschäfte wird fortgefahren, bis nach mehrminutlichem Ruhen der gerührten, mit Wasser gemischten Sandmasse beinahe nur klares Wasser über dem Bodensatze steht. Auf diese Art hat man durch Schlämmen drei Producte von verschiedener Feinheit erzeugt: Streusand, Staubsand und feinste abschlämmbare Theile — Thon. Das Gewicht dieser Körper ist nun noch, nachdem sie bei 100° Cels. getrocknet worden, zu bestimmen, und endlich jede Parthie (oder ein abgewogener Theil derselben) zu glühen und der Glühverlust als organische Substanz in Abrechnung zu bringen.

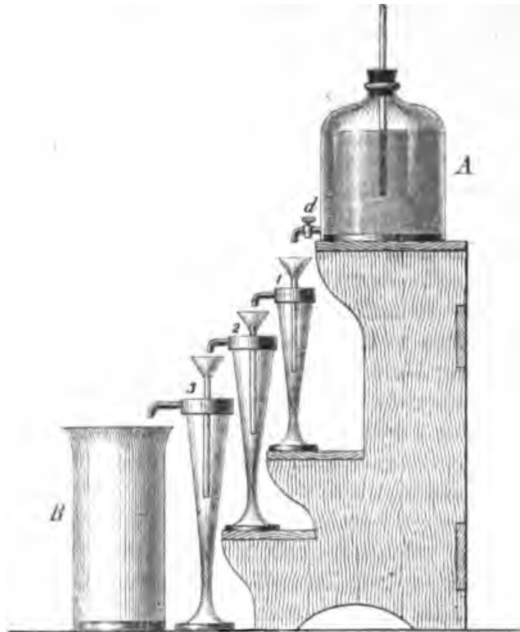


Fig. 66.

Alle Resultate dieser mechanischen Scheidung sind in Procenten zu berechnen.

Das durch die zwei Siebe Gegangene kann zweckmässig in dem *Schulz*'schen Apparate (Fig. 66, S. 427) geschlämmt werden. Die Masse kommt in das Spitzglas 1, in welches aus der *Mariotte*'schen Flasche *A* Wasser durch das Trichterrohr einfliesst. Indem dieses Trichterrohr nahe über dem Boden desselben mündet und das Wasser mit einer seiner Druckhöhe entsprechenden Fallgeschwindigkeit anlangt, hält es den Schlamm in steter Aufrührung, welcher nur die gröbsten Theile widerstehen und sich absetzen können. Alles Uebrige fliesst in das Glas 2 ab. Dieses, sowie das folgende (3) sind stufenweise immer tiefer und von zunehmendem Durchmesser, zugleich ist die Fallhöhe des Zuflusses zum Spitzglase 1 grösser, als bei 2 und 3. In Folge dieser Anordnung verliert das in den Gläsern aufsteigende Wasser schon beim Einflusse in 2 und 3, mehr noch beim Ausflusse aus denselben wegen des grösseren Durchmessers an Stosskraft; dies ermöglicht den gröbern Theilen, sich abzusetzen, während nur das Feinere mit dem Wasser abfliesst. So erhält man in den Gläsern drei Absätze von stufenweise abnehmender Feinheit, während die Flüssigkeit, mit den feinsten aufschlämmbaren Theilen aus 3 ablaufend, sich in dem vorgesetzten Becherglase *B* sammelt.

Die Arbeit ist beendigt, wenn aus 3 nur klares Wasser abfliesst. Man sperrt nun den Wasserbehälter, lässt die Schlämmproducte sich vollends absetzen, giesst das überschüssige Wasser ab und verfährt mit den Rückständen wie bereits angegeben.

Die gröbsten Abscheidungen sind mineralogisch etwas näher zu betrachten: ob sie Granit, Quarz, Feldspath, Kalkspath, Gypsstücke etc., und in welchem ungefähren Verhältnisse sie jedes dieser Gesteine enthalten.

Bei dieser Art der mechanischen Zerlegung der Erde kommt es sehr leicht vor, dass mit dem Thon auch der ganz feine Sand übergeschlämmt wird, wodurch der Gehalt des ersteren zu hoch ausfällt. Nach *Henneberg* finden sich in einem fruchtbaren Boden 5 bis 10 Proc. Thon, selten 15 Proc. und nie mehr als 30 Proc. Alle Angaben eines höheren Gehaltes beruhen auf einer mangelhaften Trennung der einzelnen Bestandtheile. Am zweckmässigsten trennt man die einzelnen Bestandtheile der lufttrockenen Erde mit Hülfe dreier Siebe von 1, 3 und 5 Millimeter Maschenweite und verwendet zur Untersuchung stets diejenige Erde, welche durch das Sieb mit 1 Millimeter weiten Oeffnungen gefallen ist (Feinerde). Man erhält so ferner Mittelfeinerde, Gesteinstrümmer und Steine, welche auf dem dritten Siebe zurückblieben. Das Gewichtsverhältniss der einzelnen Gemengtheile wird bestimmt, und ausserdem in einem Theile der Gesteinstrümmer durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure und Zurückwägen des nicht gelösten, das Quantum der Kalksteine.

In 5 bis 10 Grm. der erhaltenen Feinerde wird der Wassergehalt bestimmt. Weitere 10 Grm. Feinerde werden in einer Porzellanschale mit Wasser übergossen und mit dem Finger aufs Feinste zerrührt, und nun durch allmähligen Zusatz von Salzsäure, wobei das Ganze erwärmt wer-

den kann, der kohlensaure Kalk in Lösung gebracht. Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt hat, wird sie filtrirt, der Rückstand gut ausgewaschen und in dem Filtrate der Kalk und die Magnesia bestimmt (Cap. VIII u. IX). Der Rückstand auf dem Filter wird mit wenig Wasser in ein Becherglas gespült, und mit einigen Tropfen Aetzkali oder 2 bis 3 C. C. starkem Ammoniak versetzt und unter öfterem Umrühren mehrere Stunden einwirken gelassen. Nach 5 Stunden hat sich die Humussubstanz vollständig gelöst und kann nun sammt dem Thon abgeschlämmt werden. Dieses geschieht durch so oftmaliges Aufrühren mit ca. 200 C.C. Wasser, Stehenlassen während 24 Stunden und Abheben der Flüssigkeit, bis letztere vollständig klar erscheint. Im Rückstande bleibt der Sand von verschiedener Feinheit. Die humushaltige Flüssigkeit versetzt man zur schnelleren Abscheidung des Thones mit 5 bis 10 Grm. Chlorkalium, lässt absitzen, filtrirt die klare Flüssigkeit durch ein Filter und bringt alsdann den Niederschlag auf dasselbe, welches schliesslich so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen wird, bis das Filter den Durchlass desselben versagt. Alsdann wird das Filter getrocknet und der Thon durch Glühen in einem Platintiegel bestimmt. Will man in dem Filtrate noch die Humussubstanz bestimmen, so säuert man mit Essigsäure an, vertreibt durch Kochen die Kohlensäure und setzt so viel essigsaures Blei zu, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Alsdann wird eingeäschert und aus der Differenz der Gewichte die Humussubstanz bestimmt.

F. Prüfung auf den **gegenwärtigen** Kraftzustand des Bodens. Darunter kann man verstehen die Summe der in Wasser löslichen Bestandtheile einer Erdart. Andere verstehen darunter die in Wasser, das kohlensäurehaltig gemacht und mit wenig Salmiak versetzt ist, löslichen Körper.

Um das Wasserextract einer Erde zu bereiten, bringt man 8 Pfund derselben (im lufttrocknen Zustande) in eine Flasche und giesst 16 Pfund (8 Liter) destillirtes oder reines filtrirtes Regenwasser darüber, schüttelt während mehrerer Tage öfter gut um und lässt nun den Bodensatz sich klar absetzen. Sobald dies bei vollkommener Ruhe geschehen, zieht man mittelst eines Hebers genau 8 Pfund der klaren Flüssigkeit ab, bringt sie in eine Porzellanschale und dampft auf dem Wasserbade ab, bis das Ganze etwa noch $^1/_4$ Pfund beträgt. Diese eingeengte Flüssigkeit enthält das im Wasser Gelöste aus 4 Pfund Erde, und wird in eine tarirte Platin- oder Silberschale rein ausgespült und auf dem Wasserbade weiter verdampft bis zur Trockne und dann nach einigem Stehen im Luftbade bei 120° C., bis kein Verlust mehr erfolgt, gewogen. Sind die Pfunde zu 500 Grm. genommen, so beträgt das Gewicht des Rückstandes durch 2 getheilt in Grammen die Tausendstel der Erde, die sie an in Wasser ge-

lösten Bestandtheilen enthält. Die Lösung kann zu einer qualitativen, oder quantitativen Analyse dienen, wie im Nachfolgenden angegeben ist.

Ein völliges Auslaugen ergäbe natürlich viel grössern Gehalt an gelösten Stoffen, als das einmalige Uebergiessen; dies Geschäft ist aber z. B. bei gypshaltigen Erden endlos. Das hier angeführte Verfahren gewährt zudem wenigstens ebensoviel Einsicht in die Natur der Bodenart, als das Auslaugen.

§ 96. **Die chemische Zerlegung** umfasst folgende Arbeiten.

1) Bestimmung des Glühverlustes. Die feuerbeständigen Bestandtheile werden bestimmt durch Abwägen von 20—30 Grm. der bei 100° Cels. getrockneten Feinerde (siehe oben *E.*) und Erhitzen in einer Platinschale über der Gas- oder Weingeistflamme, zuerst mit aufgelegtem, später mit abgenommenem Deckel, bis alle kohligen Theile verbrannt sind, was durch sorgfältiges Umrühren mit einem dicken Platindrahte befördert wird.

Die Gewichtsabnahme, welche als Glühverlust zu notiren ist, rührt zumeist von verbrannten organischen Theilchen, sodann von festem, zurückgehaltenem Wasser (z. B. wenn Gyps in der Erde ist) und möglicherweise von wenig Kohlensäure (durch Austreiben aus kohlensaurer Kalk- und Bittererde entstanden) her. Der Betrag letzterer kann, wenn nicht allzustark erhitzt wurde, jedenfalls nur gering sein; um die entwichene zu ersetzen, kann man die geglühte Masse mit einigen Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchten und nochmals gelinde erhitzen; oder mit Oxalsäure mischen, befeuchten und erhitzen bis zum völligen Zersetzen der Oxalsäure, wobei die alkalischen Erden sich wieder mit Kohlensäure sättigen.

2) Nähere Bestimmung des Humus. Diese Substanz, unter welcher die Landwirthe die sämmtlichen in Verwesung begriffenen Pflanzenreste im Ackerboden verstehen, ist chemisch eine aus den verschiedenartigsten Verbindungen bestehende Masse. Man hat sauern Humus unterschieden, ein Gemisch wenig bekannter organischer Stoffe, die sauer reagiren. Ist ein Boden reich daran, so zeigt sich dies durch Einklemmen eines Stückchens blauen Lacmuspapiers in die feuchte Krume, wodurch dasselbe roth wird.

Andere Unterscheidungen und Zerlegungen des Humus durch Bestimmen des in sehr verdünnten Alkalien löslichen Theils (siehe oben *E.*), des in Weingeist und Aether löslichen Theils etc. sind von keinem Nutzen für die Werthung der Fruchtbarkeit einer Erde, und deshalb hier zu übergehen.

Dagegen lohnt es sich oft der Mühe, den Gesammtbetrag des Humus etwas näher als durch den Glühverlust (siehe 1) kennen zu lernen, und dazu gelangt man am zweckmässigsten durch Bestimmung des Kohlenstoffs der organischen Bestandtheile, die sich in der Bodenart finden. Das Verfahren ist dasselbe, wie es zur organischen Elementar-

analyse dient, d. h. eine Verbrennung und Auffangen des Verbrennungsproductes — der Kohlensäure. Diese Arbeit ist in Cap. XIX. bei der Untersuchung der Kohle und kohlehaltiger Körper beschrieben, und dort das Weitere nachzusehen. Zu bemerken ist aber, dass bei der zu dieser Operation nöthigen Erhitzung leicht auch Kohlensäure aus der glühenden kohlensauren Kalk- und Bittererde entweichen und sich zu der der organischen Substanz angehörigen summiren, das Resultat darum fälschen kann. Deswegen ist nöthig, diese kohlensauren Erden zuerst zu entfernen. Man übergiesst eine abgewogene Menge (einige Gramm) der bei 100° Cels. getrockneten Erde mit verdünnter Salzsäure, bis kein Brausen mehr erfolgt, filtrirt, wäscht aus, trocknet den Rückstand wieder bei 100° und verwendet diesen zur Analyse. Die Menge wird gewählt je nach dem Ergebnisse des Glühverlustes. Von Erden, die sich arm an organischen Stoffen zeigten, wird mehr, von den daran reichern weniger genommen, und zwar soviel, dass die organische Substanz ungefähr $^1/_2$ Grm. beträgt. Die ganze Arbeit des Wägens, Mischens mit dem Sauerstoff abgebenden Körper, Verbrennens, Berechnung u. s. w. findet sich am genannten Orte beschrieben; zu bemerken ist nur, dass zwar der Wasserstoffgehalt nicht in Betrachtung gezogen wird, dass aber dennoch derselbe durch das Chlorcalciumröhrchen sorgfältig aufzufangen ist, um nicht zur Kohlensäure zu kommen und als solche berechnet zu werden. Man rechnet den Kohlenstoffgehalt in den Pflanzensubstanzen des Bodens zu ungefähr 60 Proc. vom ganzen organischen Theile, und hat so in der ausgeführten Arbeit das Mittel, den Humusgehalt hinlänglich genau zu schätzen.

Man kann auch den Humus in der von dem kohlensauren Kalke durch verdünnte Salzsäure befreiten Feinerde auf folgende Weise bestimmen. 10 Grm. derselben werden mit reinem, ausgeglühtem und gewaschenem Sand vermengt und alsdann mit Ammoniak, welches zur Hälfte mit Wasser verdünnt ist, mehrere Stunden lang extrahirt. Die braune Lösung wird dann in einer Platinschale verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Hierauf wird zum schwachen Glühen erhitzt, bis sämmtliche organische Materie verbrannt ist und durch Bestimmen der Gewichtsdifferenz die Menge der Humuskörper erhalten. In der zurückbleibenden Asche befindet sich die mit der Humussubstanz verbundene Phosphorsäure (siehe weiter unten).

3) Bestimmung der an Basen gebundenen Kohlensäure. Diese lässt sich in ganz ähnlicher Weise ausführen wie in Capitel VI. S. 143 Bestimmung der Kohlensäure, angegeben ist.

4) Bestimmung des Chlors. Die Chlorverbindungen lassen sich nicht vollständig genug durch Wasser aus der Ackererde ausziehen, man gewinnt aber auf folgende Weise eine klare alles Chlor enthaltende Lösung. 10 Grm. der getrockneten Feinerde werden in einem Platintiegel, nachdem man einige Gramm wasserfreies, kohlensaures Natron mit derselben gemengt hat, mit einer concentrirten Lösung von reinem

Salpeter befeuchtet, möglichst langsam ausgetrocknet, zuletzt geglüht. Die geglühte Masse wird auf ein Filter gegeben und mit heissem, destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Auswaschwassers nicht mehr die Chlorreaction zeigt. Die Waschwasser werden sämmtlich in einen Mischcylinder gegossen und in zwei ganz gleiche Hälften getheilt: die eine Hälfte dient zur Chlorbestimmung. Diese wird in der Weise ausgeführt, wie Capitel VI. S. 126 Chlorwasserstoffbestimmung angegeben ist, und das gefundene Resultat verdoppelt, um es auf 10 Grm. Ackererde zurückzuführen.

5) Bestimmung der Schwefelsäure. Mit der andern Hälfte der Erde wird nach der Cap. VI. S. 125 Bestimmung der Schwefelsäure gemachten Angabe verfahren, das gefundene Resultat ebenfalls verdoppelt, wenn es auf 10 Grm. Substanz bezogen werden soll.

6) Bestimmung des Ammoniak. Das fertig gebildete Ammoniak wird auf die Cap. VII. S. 190 angegebene Weise bestimmt. Es werden hierzu ebenfalls etwa 100 Grm. Feinerde verwendet. *F. Mohr* empfiehlt gegen die Gefahr des zu starken Schäumens und Uebersteigens, welche durch Humussubstanzen veranlasst ist, das Zugeben eines kleinen Stückchens gelben Wachses, welches schmilzt und die grossen Blasen leichter bricht.

Bei der Destillation der Erde mit Kalilauge oder gebrannter Magnesia wird aus den übrigen Stickstoffkörpern eine gewisse Menge Ammoniak entwickelt und deshalb das Resultat ungenau. Man umgeht diesen Fehler, wenn die Erde vorher mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und hierauf bis zu einem bestimmten Volumen mit Wasser verdünnt wird. Nachdem sich dann die Flüssigkeit geklärt hat, wird ein bestimmtes Volumen oder Gewicht derselben abgehebert und darin durch Destillation mit gebrannter Magnesia das Ammoniak bestimmt.

Wenn es sich um keine genauen Bestimmungen handelt, dann kann auch die mit Natronlauge oder Kalkmilch übergossene Erde unter einer durch Quecksilber abgesperrten Glocke mit Normalschwefelsäure zusammengebracht werden, welche letztere sich in einer besonderen Schale befindet. Nach erfolgter Absorption des Ammoniaks wird der Ueberschuss der Schwefelsäure zurücktitrirt.

Der Humus enthält aber auch Stickstoff, welcher sich allmählich in Ammoniumverbindungen verwandeln würde, es ist darum von Wichtigkeit den Gesammtstickstoff zu bestimmen. Dies geschieht nach der Methode von *Varentrapp* und *Will*, die sich in Cap. XIX. bei der organischen Elementaranalyse auseinandergesetzt findet.

7) Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde. Diese Bestandtheile sowie die Kalkerde, Bittererde und Alkalien können häufig nicht durch Behandeln mit Säuren in löslichen Zustand gebracht werden, indem sie Bestandtheile von Mineraltrümmern sein können, die

sich in der Ackererde finden und dem Einflusse der Säuren widerstehen. Wollte man daher die ganze Menge dieser Bestandtheile bestimmen, so wäre dies nur nach vorangegangener Aufschliessung möglich. Diese lässt sich bewerkstelligen wie Cap. VI. S. 150 bei Kieselsäure angegeben ist. Indessen geht ein solches Verfahren allzuweit von dem praktischen Zwecke der Ackererdeuntersuchung ab, und man kann sich damit begnügen von der Kalk- und Bittererde, der Thonerde und dem Eisenoxyd nur diejenigen Bestandtheile zu bestimmen, die in Säuren löslich sind, den unlöslichen Rückstand aber als Kieselsand und unlösliche Silicate in der Zusammenstellung der Resultate aufzuführen.

Zur Bestimmung der Thonerde und des Eisenoxyds dient eine neue Quantität von etwa 10 Grm. richtig getrockneter, gewogener und dann zur Zerstörung organischer Stoffe geglühter Erde. Diese wird in ein Becherglas gespült, mit Salzsäure übergossen, und nachdem man das Glas locker mit einem convexen Glase bedeckt hat, zum Kochen erhitzt, bis sich nichts mehr löst. Der Rückstand wird auf ein Filter gegeben, ausgewaschen, das Filtrat, das mit dem Waschwasser vereinigt worden in zwei gleiche Volume wie bei 4) geschah, getheilt, und in der einen Hälfte durch Zusatz von Ammoniak die Thonerde und das Eisenoxyd gefällt. Die weitere Behandlung des Niederschlags behufs der Trennung der beiden Basen und ihrer Bestimmung kann vorgenommen werden wie Cap. IX. u. X. S. 244 u. 294 angegeben ist. Immerhin müssen, wenn es sich um genauere Bestimmungen handelt, noch zwei Punkte berücksichtigt werden: Bei der Aufschliessung der Erde mit Salzsäure gehen allfällig vorhandene Phosphate der Erdalkalien mit in Lösung; dieselben werden bei Zusatz von Ammon mit Thonerde und Eisenoxyd ausgefällt und sind dieselben somit, wie in Nr. 13 in diesem Cap. gezeigt ist, zu bestimmen. Sodann ist meistens dem Thonerde-Eisenniederschlage etwas gelatinöse Kieselsäure beigemengt, die sich immer bei Behandlung leicht aufschliessbarer Silicate mit verdünnten Säuren bildet. Man thut daher gut, den genannten Niederschlag (Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure) auf folgende Weise zu behandeln: derselbe wird getrocknet, geglüht und gewogen, nachher mit Salzsäure behandelt, wobei Thonerde und Eisenoxyd in Lösung gehen, Kieselsäure aber ungelöst bleibt. Diese wird auf einem Filter gesammelt und gewogen. Im Filtrate bestimmt man das Eisen durch Reduction und Titriren mittels Chamäleon nach Cap. X. S. 302, während die Menge der Thonerde sich aus der Differenz zwischen Gesammtniederschlag einerseits, und Kieselsäure und Eisenoxyd andrerseits ergiebt.

8) Bestimmung des Mangans. Ist Mangan in der Ackererde enthalten, so kann dessen Abscheidung und Bestimmung nach Cap. X. vorgenommen werden.

9) Bestimmung der Kalkerde. Im Filtrate, aus welchem die Thonerde und das Eisenoxyd abgeschieden worden, wird die Kalkerde

mit kleesaurem Ammoniak gefällt, und ihre Bestimmung nach Cap. VIII. S. 235 vorgenommen.

10) Bestimmung der Bittererde. Diese erfolgt im Filtrate von 9 durch Fällen mittels phosphorsauren Natrons in der Weise, wie ebenfalls Cap. VIII. S. 233 angegeben ist. Man kann auch das Filtrat von der Kalkerde in einer Platinschale zur Trockne verdampfen und mit wenig Oxalsäure und einem Körnchen Weinsäure glühen. Man erhält Magnesia und kohlensaure Alkalien, welche letztere von der Magnesia durch Behandeln mit möglichst wenig Wasser und Filtriren getrennt werden.

11) Bestimmung der Alkalien. Dieselbe wird nach 10 oder in der zweiten Hälfte des Filtrates, das in 7 gewonnen worden, vorgenommen nach den in Cap. VII. *B*. S. 193 gegebenen Vorschriften. Die Ergebnisse, die in 9, 10 und 11 erhalten werden, sind zu verdoppeln, um auf 10 Grm. erhoben zu werden.

Handelt es sich nur um die Bestimmung des Kalkes, der Magnesia und der Alkalien, so laugt man die Erde besser mit verdünnter Salpetersäure aus, verfährt im Uebrigen aber wie angegeben.

12) Trennung und Bestimmung der Kieselsäure. Es wird wohl bei allen Ackererden der Fall sein, dass ein Theil der Kieselsäure sich in der Lösung befindet, die durch Uebergiessen mit Salzsäure erhalten wurde, also in der Flüssigkeit, aus welcher Thonerde, Eisenoxyd, Kalkerde, Bittererde und Alkalien nach 7, 9, 10 und 11 abzuscheiden sind. Die Bestimmung derselben hat in diesem Falle keine Schwierigkeit und geht der Bestimmung aller andern darin enthaltenen Körper voraus; sie wird in folgender Weise bewerkstelligt. Man dampft die salzsaure Lösung in einer Porzellanschale auf einem Wasserbade bis zur Trockne ein, befeuchtet die trockne Masse mit concentrirter Salzsäure, digerirt in der Wärme, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt durch ein rundes Filter unter sorgfältigem Nachspülen der Wände der Schale mit einer Federspule. Ist das Filter sorgfältig ausgewaschen, so wird es sammt dem Inhalte im Luftbade gut getrocknet, dann im Platintiegel verbrannt und der erkaltete Rückstand abgewogen. Die letztern Operationen sind unter den Cap. VI. S. 149 Kieselsäure bemerkten Vorsichtsmaassregeln vorzunehmen.

Die grössere Menge befindet sich in dem Theile der in Säuren unlöslich ist, und soll diese bestimmt werden, so hat es durch Aufschliessung zu geschehen, wie Cap. VI. bei Kieselsäure angegeben ist.

Handelt es sich, was nur zu speciellen Zwecken förderlich sein möchte, auch um Zerlegung des in Salzsäure unlöslichen Theils der Ackererde, so ist Aufschliessung vorzunehmen und die Ausscheidung und Bestimmung der einzelnen Bestandtheile in ähnlicher Weise wie für den löslichen Theil beschrieben wurde, durchzuführen. Es wird dies selten verlangt werden. Dagegen machen einige Chemiker verschiedene

saure Lösungen, was Aufschluss über die Art der Verwitterbarkeit der Bodenbestandtheile und damit ein Urtheil über den zukünftigen Kraftzustand zulässt. So zieht *H. v. Liebig* die Erde mit verdünnter Essigsäure in der Weise aus, dass auf ein Theil Erde 4 Theile verdünnter Essigsäure kommen. Nach halbstündigem Kochen lässt er klar absetzen, decantirt die klare Flüssigkeit, ersetzt sie durch heisses Wasser, bringt wieder einige Minuten ins Kochen u. s. w. und wiederholt diese Operation noch einige Male, worauf er die Erde noch auf einem Filter völlig auswäscht. Dieselbe kann sodann einmal mit Salzsäure von 1,15 spec. Gew. in ähnlicher Weise und schliesslich mit concentrirter Schwefelsäure behandelt werden.

Noch zwei Bestandtheile von besonderem agronomischem Werthe, die aber nur in geringer Menge in der Ackererde vorkommen, sind Phosphorsäure und Salpetersäure.

13) Die Gesammt-Phosphorsäure wird am besten in einer besonderen, grösseren Menge der Erde, z. B. 100 Grm. bestimmt. Man übergiesst zu diesem Zwecke die genannte Menge getrockneter, gewogener und geglühter Erde mit Salzsäure und erwärmt wie oben 7) angegeben ist. Die Lösung bringt man auf dem Wasserbade zur Trockne und scheidet die Kieselsäure durch Wiederlösen aus wie 12) und in Cap. VI. bei Kieselsäure angegeben ist.

Das Filtrat von der abgeschiedenen Kieselsäure wird zum Kochen erhitzt und ganz allmählich eine Lösung von schwefligsaurem Natron zugesetzt, um das Eisenoxyd zu reduciren; den Fortschritt der Reduction bemerkt man an einem herausgenommenen Probetropfen, den man mit Natriumcarbonat versetzt; es soll damit eine fast weisse Fällung entstehen (die Proben giesst man jedesmal zurück); ist dies der Fall, so verjagt man alle schweflige Säure durch Kochen und stumpft eventuell freie HCl mit Na_2CO_3 nicht ganz vollständig ab. Dann bringt man einige Tropfen Chlorwasser hinzu, hierauf überschüssiges Natriumacetat, fährt mit dem Zusatze des Chlorwassers fort, bis die Flüssigkeit röthlich wird, kocht und filtrirt heiss. Es fällt Eisenphosphat mit bas. Eisenacetat. Die ganze Procedur — anfängliche fast vollständige Reduction des Eisenoxyds und nachher partielle Oxydation — hatte also den Zweck, in das Phosphorsäurepräcipitat möglichst wenig Eisenoxyd zu bringen, da bekanntlich viel Eisenoxyd das Auswaschen sehr verlängert und hier in unserem Falle auch das nachherige Schmelzen mit Natriumcarbonat erschweren möchte. Den Niederschlag wäscht man mit Lösung von wenig essigsaurem Ammoniumoxyd in heissem Wasser aus, trocknet ihn und schmilzt ihn gemengt mit kohlensaurem Natronkali, kocht die geschmolzene Masse mit Wasser aus und filtrirt, das Filtrat enthält die Phosphorsäure an die Alkalien gebunden. In dieser Lösung wird sie nach Ansäuerung mit Salzsäure, durch schwefelsaure Magnesia, Salmiak und Ammoniak bestimmt, wie Cap. VI. S. 140 bei Phosphorsäure angegeben ist.

Nach einer andern Methode löst man obigen ausgewaschenen Niederschlag in verdünnter Salpetersäure und versetzt die erhaltene Flüssigkeit mit einer salpetersauren Wismuthlösung, welch letztere man sich auf folgende Weise bereitet. Man löst Wismuth in Salpetersäure von 1,25 spec. Gew., die filtrirte Lösung liefert beim Abkühlen Prismen des neutralen Salzes von der Formel $Bi_2O_3 . 3N_2O_5$. Damit die gewöhnliche Zersetzung der Wismuthsalze beim Verdünnen oder Kochen der Lösungen nicht eintreten kann, säuert man die Lösung genügend an, und zwar löst man 68,5 Grm. des krystallisirten Salzes in 200 Grm. HNO_3, von 1,25 spec. Gew., verdünnt auf 1 Liter und hat nun ein Reagens, wovon 1 C. C. 1 Centigrm. Phosphorsäure präcipitirt. Das weisse krystallinische Präcipitat von Wismuthphosphat ist ganz unlöslich selbst in HNO_3-haltigem Wasser; man wägt es als solches nach dem Waschen und Trocknen, oder man schlämmt es in wenig Wasser auf, fällt mit Schwefelwasserstoff das Wismuth aus und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure nach den gewöhnlichen Methoden, als phosphorsauren Baryt oder phosphorsaures Blei oder phosphorsaure Ammon-Magnesia.

Diese Abscheidungsmethode der Phosphorsäure durch salpetersaures Wismuth ist jedoch nur bei Abwesenheit von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure anwendbar.

Nach *Jean* gelangt man zu einer Bestimmung der Phosphorsäure, indem man mit der obigen salpetersauren Lösung des Eisenphosphats folgendermassen verfährt: Nach Zusatz eines kleinen Ueberschusses NH_3 löst man den dadurch bewirkten Niederschlag in Citronensäure und kocht die vollkommen klare, saure Lösung einige Zeit mit Uranacetat ($Ur_2O_3 . 3A$). Der sich bildende gelbliche Niederschlag von phosphorsaurem Ammon-Uran schliesst alle gelöst gewesene Phosphorsäure ein; man wäscht ihn mit siedendem Wasser, trocknet, glüht und wägt ihn; er enthält alsdann 20,04 % Phosphorsäure.

Am besten bestimmt man die Gesammt-Phosphorsäure auf folgende Weise. 100 Grm. Feinerde werden mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure nach und nach versetzt und nachher gelinde erwärmt, bis die Entwickelung der Untersalpetersäuredämpfe aufgehört hat. Man verdünnt jetzt mit etwas Wasser, filtrirt den ungelösten Rückstand ab und wäscht gut mit Wasser aus. Das Filtrat wird dann zur Verjagung des Salpetersäureüberschusses eingeengt, mit Wasser wieder verdünnt und in der so erhaltenen Flüssigkeit mit Molybdänlösung die Phosphorsäure gefällt und nach Cap. VI. S. 142 bestimmt.

Eine maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure in der auf oben angegebene Art (Schmelzen des Phosphorsäure-Eisenniederschlags mit Natrium-Kaliumcarbonat und Auslaugen der Schmelze) erhaltenen Lösung von phosphorsaurem Alkali lässt sich am besten mittels titrirter Uranacetatlösung $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_6 \\ Ur_2\end{matrix}\right\} O_6$ ausführen. Man operirt in

essigsaurer Lösung (in andern Fällen, wo eventuell freie Mineralsäuren vorhanden, setzt man Natriumacetat zu) und bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Chlorammonium. Die Uranlösung präcipitirt die Phosphorsäure als hellgelbes Uranylammoniumphosphat $P, NH_4, (UrO)_2 O_4$: einen genügenden Zusatz der erstern erkennt man mittels gelben Blutlaugensalzes, welches die geringste Menge unverbrauchten Uranacetats dunkelrothbraun fällt. Sobald also ein herausgenommener Probetropfen, auf einem Porzellanteller mit Ferrocyankaliumlösung zusammengebracht, sich bräunlich färbt, hört man mit dem Zuflusse der Uranlösung auf, — oder ist man zufällig damit schon zu weit gegangen, so titrirt man einfach mittels normirter Phosphorsäurelösung zurück, wobei dann also das Verschwinden der braunen Färbung maassgebend ist. Jene Normal-Phosphorsäurelösung bereitet man sich am besten in Form von Phosphorsalz $(NH_4) Na H P O_4 + 4 aq$, das sich durch gute Krystallisation empfiehlt, und stellt auch die Uranlösung danach ein. 209 Grm. Phosphorsalz werden in 1 Liter dest. Wasser gelöst; die hiernach normirte Uranlösung entspricht im C. C. = 0,03267 Grm. $H_3 P O_4$.

Im Uebrigen versteht es sich von selbst, dass behufs Anwendung der beschriebenen Methode die Phosphorsäurelösung nicht Metalle enthalten darf, deren Phosphate in Essigsäure unlöslich sind, oder solche, welche auf Ferrocyankalium einwirken. Ebenso ist vorausgehende Elimination reducirend wirkender Substanzen, wie Citronen-, Oxal-, Wein-, Ameisensäure, $H_2 S$, $S O_2$, $H J$, u. s. w. geboten.

Neben diesem Verfahren hat *Mohr* ein anderes empfohlen, das die Anwendung eines wohlfeilern zugänglichern Reagenses erlaubt: es ist dies die Bleilösung. Auch hier muss die Lösung essigsauer, die Phosphorsäure selbst als in Essigsäure lösliches Salz vorhanden sein. Daneben duldet natürlich das Blei weder Sulfate, noch Chloride. Man lässt die Normal-Bleilösung so lange zufliessen, als noch ein Niederschlag entsteht, indem man jedesmal gut umschüttelt, etwas erwärmt und absetzen lässt: gegen das Ende der Operation beobachtet man eine noch stattfindende Fällung am schärfsten, indem man eine kleine Probe separat in einem Uhrglase auf schwarzer Unterlage mit Bleilösung versetzt. Entsteht noch eine Trübung, so fährt man mit dem Zusatze der Bleilösung fort. Da Bleiphosphat nicht ganz unlöslich in Essigsäure, so wird der anfängliche Zusatz der letzteren möglichst beschränkt und sie nöthigenfalls im Laufe der Operation neutralisirt. Die Bleilösung, $Pb N_2 O_6$ oder $\left.\begin{matrix} 2(C_2 H_3 O) \\ Pb \end{matrix}\right\} O_2$ wird zweckmässig ebenfalls nach Phosphorsalz normirt.

Man kann auch die Phosphorsäure mit einem Ueberschusse von titrirter Bleilösung fällen und nach Verdünnung des Ganzen auf ein bestimmtes Volum, in einem abfiltrirten, aliquoten Theile, denselben mit einfach chromsaurem Kali $K_2 Cr O_4$ zurücktitriren. Den genügenden Zusatz des letztern erkennt man durch Tüpfeloperation mit Silbernitrat an der Entstehung

von unlöslichem, braunrothem Silberchromat Ag_2CrO_4. Da das letztere jedoch in freien Säuren, selbst in Essigsäure löslich, so muss die Flüssigkeit neutral (oder höchstens gang schwach essigsauer) gehalten werden. Die verbrauchten C. C. Chromatlösung werden von der Bleilösung subtrahirt; der Rest, der also von der Phosphorsöure beansprucht worden ist, entspricht im C.C. = 0,03267 Grm. H_3PO_4. Weil hier wie bei der Uranacetat-Lösung, die Bleilösung (Nitrat oder Acetat) auch Phosphorsalz 209 Grm. per Liter, eingestellt worden war.

Man trennt die Phosphorsäure noch auf andere Art von Eisenoxyd, Thonerde, Magnesium, alkal. Erden, als es anfangs unter 13) angegeben wurde. Die salzsaure Lösung (Filtrat von der unlöslich gemachten Kieselsäure, siehe oben) wird mit Weinsäure oder Citronensäure, dann mit Ammoniak versetzt und die klare Lösung mit Magnesiamixtur (Gemisch von $MgSO_4$, NH_4Cl und NH_3) gefällt. Waren nur Eisen und Aluminium da, so bleiben diese in Lösung, und mit dem Niederschlage von Magnesiumammoniumphosphat kann in gewöhnlicher Weiee verfahren werden (siehe Cap. VIII, S. 233). Enthielt die Lösung ausserdem noch Magnesium, so wird sich letztere schon nach dem Ammoniakzusatze zur wein-, resp. citronensauren Lösung niederschlagen. Dennoch setzt man noch Magnesiumlösung zu, um sicher alle Phosphorsäure zu fällen, und verfährt dann wie vorhin. Waren auch alkalische Erden in Lösung, so werden sich diese mit dem Magnesium (nach dem Ammoniakzusatz) als unlösliche Phosphate niederschlagen; die letztern beeinträchtigen jedoch die Phosphorsäurebestimmung nicht, da sie alle, wie auch das Magnesiumammoniumphosphat, in Essigsäure löslich sind; die essigsaure Lösung wird in oben angegebener Weise mit Normal-Uranlösung titrirt.

Es ist noch zu bemerken, dass das nach diesem Verfahren erhaltene Ammonium-Magnesiumphosphat auf maassanalytischem Wege bestimmt werden soll; wägt man den Niederschlag, so erhält man leicht zu viel Phosphorsäure, indem sich oft mit der phosphorsauren Ammon-Magnesia basisch weinsaure (resp. basisch citronensaure) Magnesia präcipitirt. Dennoch haftet dieser Methode ein anderer Uebelstand an, der darin besteht, dass die phosphorsaure Ammon-Magnesia in einer viel weinsaures (oder citronsaures) Ammon haltenden Flüssigkeit ein wenig löslich ist.

Zur Trennung der Phosphorsäure nur vom Eisen hat man auch folgende Methode vorgeschlagen: Freie Mineralsäure wandelt man durch Zusatz von Natriumacetat in freie Essigsäure um und fällt dadurch zur gleichen Zeit in der Siedehitze alles Eisen theils als bas. Acetat, theils als Phosphat. Den heissfiltrirten Niederschlag digerirt man mit Schwefelammon, erhält dadurch unlösliches Schwefeleisen, während die Phosphorsäure als Ammonsalz in Lösung geht. Filtrirt man und wäscht aus, so kann im Filtrate die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt werden, während das Schwefeleisen zur gleichen Zeit zur Bestimmung des Eisens benutzt werden kann z. B. in der Art, dass man es in HCl löst, filtrirt

und mit Chamäleon titrirt. War das Eisen nicht in genügender Quantität vorhanden, um alle Phosphorsäure als Phosphat zu binden, so macht man genügenden Zusatz von Eisenlösung, deren Gehalt bekannt ist, so dass man jenen Zusatz von der Gesammtmenge des gefundenen Eisens subtrahiren kann.

Es empfiehlt sich zwar diese Methode auf den ersten Blick durch ihre relative grössere Kürze von der oben unter 13) anfänglich angegebenen, es muss jedoch nicht vergessen werden, dass unter Umständen die Fällung und Bestimmung des Eisens als Schwefeleisen Schwierigkeiten darbietet; beim Filtriren und Auswaschen des mit Schwefelammon präcipitirten Eisensulfürs kommt es oft genug vor, dass die Flüssigkeit mit grünlicher Färbung filtrirt; sie enthält alsdann Eisen, das sich auch nach einigem Stehen in dunklen Flocken niederschlägt. Natürlich kann unter solchen Umständen von einer quantitativ genauen Bestimmung des Eisens nicht die Rede sein.

Soll die mit der organischen Substanz verbundene Phosphorsäure besonders bestimmt werden, so verfährt man genau so wie oben bei der Bestimmung der Humussubstanz angegeben ist. Der geringen Phosphorsäuremenge wegen nimmt man 100 Grm. der mit verdünnter Salzsäure behandelten Erde, extrahirt dieselbe mit Ammoniak und wäscht so lange aus, bis die Flüssigkeit schwach gefärbt vom Filter läuft. Das ammoniakalische, braune Filtrat wird in einer Platinschale eingedampft und schwach geglüht und in dem Rückstande nach vorherigem Lösen desselben in Salpetersäure und Filtriren die Phosphorsäure durch Molybdänlösung bestimmt.

14) Die Salpetersäure kann ausser nach den in Cap. III. S. 88 angegebenen Methoden in folgender, für die Trinkwasseruntersuchung vorgeschlagenen Weise im wässerigen Auszuge der Erde erkannt werden. Ein Tropfen des letztern wird mit 2 Tropfen Brucinlösung (durch Schütteln von Wasser mit überschüssigem Brucin erhalten) gemischt und dann concentrirte, von salpetriger Säure freie Schwefelsäure tropfenweise zugegeben. Bei viel Salpetersäure, z. B. 20—40 Th. auf 100000 Th. Wasser, giebt sich dieselbe schon beim ersten Tropfen durch intensive Rosafärbung zu erkennen. Sollte die Reaction nach Zugabe von circa 10 Tropfen Schwefelsäure noch nicht eintreten, so kann sie leicht durch Uebergiessen des Trockenrückstandes von einigen C. C. Extract mit Brucinlösung und Schwefelsäure auch bei geringsten Spuren Salpetersäure noch wahrgenommen werden.

Quantitativ kann die Salpetersäure in dem wässerigen Auszuge der Feinerde auf folgende Weise bestimmt werden. 50 Grm. derselben werden in eine weite, unten ausgezogene Glasröhre gebracht und oben mit etwas Baumwolle bedeckt. Man lässt nun tropfenweise destillirtes Wasser, welches mit einigen Tropfen Chlorkalium versetzt ist, so lange zufliessen, bis nach etwa 4 Stunden 150 C. C. Wasser durchgelaufen sind. Die er-

haltene Flüssigkeit wird auf wenige C. C. eingedampft und die vorhandene Salpetersäure nach dem beim Trinkwasser angegebenen *Schulze-Thiemann*'schen Verfahren (Cap. VI. S. 97) als Stickoxyd bestimmt.

Ein annähernd genaues Resultat kann man erhalten, wenn man unter Zusatz von etwas chromsaurem Kali mittels Schwefelsäure die Salpetersäure austreibt und sie in der condensirten Flüssigkeit, die übergegangen ist, in der Cap. VI. S. 130 ff. angegebenen Wsise bestimmt. Die Chromsäure dient zur Oxydation der organischen Substanz, ohne dass hierzu Salpetersäure verwendet wird. — *Frankland* empfiehlt zur Bestimmung des in den vorhandenen salpetrigsauren und salpetersauren Salzen enthaltenen Stickstoffs noch folgende Methoden: 200 C.C. wässerigen Bodenextractes werden mit Aetznatron bis zu stark alkalischer Reaction versetzt, in einer Porzellanschale rasch bis auf 70 C. C. eingedampft und in einen hohen Cylinder gegossen, in welchem sich einige Fragmente Aliminiumfolie befinden. In fünf bis sechs Stunden ist der Stickstoff der salpetrig- und salpetersauren Salze in Ammoniak verwandelt, welches abdestillirt und maassanalytisch bestimmt wird. Grössere Mengen organischer Substanz, welche beim Kochen mit Alkali gleichfalls Ammoniak entwickeln können, machen die Methode fehlerhaft. — Eine andere Methode gründet sich ebenfalls auf die Umwandlung des in Form von Nitraten und Nitriten vorhandenen Stickstoffs in Stickoxyd. Zu dem Ende wird das Extract auf ein geringes Volumen eingedampft, zur Umwandlung der Chloride in Sulfate mit Silbersulfat behandelt, filtrirt, und das Filtrat auf wenige C. C. eingedampft. Man vermischt es mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, um es alsdann in einer geeigneten Glasröhre heftig mit Quecksilber zu schütteln. In 3—5 Min. ist die Reaction vollendet, so dass das entwickelte Stickoxyd nur noch über Quecksilber in einer Messröhre gemessen zu werden braucht. Da das Stickoxyd gerade das doppelte Volum des ihm entsprechenden Stickstoffs einnimmt, so ist die Berechnung desselben leicht. Die Gegenwart organischer Stoffe beeinträchtigt die Genauigkeit dieser Methode nicht, wohl aber ist das Vorhandensein einer grossen Menge fester Bestandtheile hinderlich. Zu dieser Bestimmungsweise eignet sich das von *Lunge* angegebene Nitrometer (Cap. VI. S. 133) sehr gut. Genaue Bestimmungen der Salpetersäure lassen sich auch ausführen mit Hülfe des *Knop*'schen Azotometers, wobei der Stickstoff der Salpetersäure durch unterbromigsauren Baryt in Freiheit gesetzt und gemessen wird, — oder nach *Fr. Schulze* durch Bestimmung des Wasserstoffdeficits, das sich ergiebt, wenn eine gewogene Menge Aluminiumfeile in Kalilauge gelöst wird, in Gegenwart von Salpetersäure, gegenüber der ohne letztere sich entwickelnden Menge Wasserstoff. Beide Verfahren würden umständliche Beschreibungen erfordern, und verweisen wir deshalb für *Knop*'s Methode auf das chem. Centralblatt von 1860, 244, für *Fr. Schulze*'s Verfahren auf *Fresenius*, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl. S. 528.

XVIII. Capitel.

Farbmaterialien und gefärbte Stoffe.

A. Maler- und Anstrichfarben.

§ 97. Die hier folgende Uebersicht giebt die einfachsten Hülfsmittel zur Erkennung der Anstrichfarben an die Hand. Die Proben mit Salzsäure oder Aetznatronlauge können bei den Farben wie sie im Handel vorkommen in Reagenzcylindern, bei aufgestrichenen Farben oft durch Betupfen mit der Flüssigkeit vorgenommen werden. Der Versuch der Einäscherung kann in einem Platinlöffelchen oder auf einem Platinblech, häufig ohne Hülfe des Löthrohrs einfach über der Flamme einer Weingeistlampe vorgenommen werden. Bei flüssigen Farben ist oft nöthig. die verdünnte Flüssigkeit, Oel, Firniss, selten Weingeist, soweit möglich durch Filtration zu scheiden, und falls das noch Anhängende die Reaction undeutlich machen sollte, den Rest mit einem Gemisch von Weingeist und Aether, bei fetten oder harzigen Firnissen, zu lösen und zu entfernen.

Die wichtige Gruppe der Schmelzfarben (Farben für Porzellan- und Glasmalerei) lässt sich aus verschiedenen Gründen auf einfache Weise nicht untersuchen. Die Untersuchungsmethoden sind schwieriger 1) wegen der beigemengten Flüsse, 2) wegen der Unauflöslichkeit der Farbe in den meisten Lösungsmitteln, 3) wegen des innigen Anhaftens an den bemalten Gegenstand (falls aufgebrannte Farben untersucht werden sollen), 4) weil es eben so sehr auf die Gewichtsverhältnisse der Mischungen ankommt, als auf die Natur der Stoffe. Für den Gang der qualitativen Analyse verweisen wir auf Cap. III. Diese Schmelzfarben sind in Säuren fast unlöslich. Ihre Lösung kann daher nur durch Aufschliessung bewirkt werden. Wie diese und die Bestimmung der Kieselsäure vorzunehmen ist, ist im vorhergehenden Capitel VI. nachzusehen. Die Basen können nach Maassgabe der Anleitungen in Cap. VII.—XIII. bestimmt werden. Weil man zuweilen den Zwek, eine bestimmte Nüance herauszubringen, auch durch Synthese, d. i. den Versuch der Zusammensetzung einer Farbe, erreichen kann, mag es passend erscheinen, auf zwei werthvolle Abhandlungen und Werke über die Zusammensetzung der Schmelzfarben zu verweisen. Diese sind:

1) *A. Wächter*, über die Bereitung von Schmelzfarben. Annal. d. Chemie und Pharmazie LXIX. Seite 99—114. 2) *L. Bohlen*, über Schmelzfarben. Archiv d. Pharmazie LVII. Seite 276—280. Beide Abhandlungen sind in verschiedene technische Zeitschriften des Jahres

1849 übergegangen. 3) *Salvetat*, über Decoration von Thonwaaren und Emaillage. 1871. 4) Abriss der Thonwaaren-Industrie von *Bruno Kerl*. 1871.

Blaue Farben.

1) Ultramarin. Zusammensetzung: Schwefelnatrium und kieselsaure Thonerde.

Syn. (Synonyme) das natürliche: Lasurstein; das künstliche: Lasurblau, Azurblau, Outremer.

Haupteigenschaften und Reactionen.

HCl (d. h. käufliche Salzsäure): zerstört unter Schwefelwasserstoffentwickelung.
NaOH (Aetznatronlösung von mittlerer Concentration): 0 (d. h. ohne Veränderung).
Glühen oder Einäschern: die Farbe verliert höchstens etwas von ihrem Feuer; das violette Ultramarin wird blau.
Kochende Alaunlösung: die blauvioletten Ultramarine mit rothem Feuer widerstehen; die in neuester Zeit vorkommenden violetten Ultramarine widerstehen nicht; die rein blauen und grünlichen werden zerstört.

Ist nicht giftig.

2) Thenards-Blau (Kobaltoxydul-Thonerde, vielfach Phosphorsäure oder Arsensäure haltig).

Syn. Kobaltultramarin, Ultramarinblau.

HCl: 0 d. h. ohne Einwirkung.
NaOH: 0 - -
Glühen: 0 - -

Nur durch zufälligen Arsengehalt giftig.

3) Smalte (Glasmasse mit Kobaltoxydul gefärbt).

Syn. Eschel, Sumpfeschel, Sächsischblau, Streublau, Königsblau oder Kaiserblau.

HCl: im Kolben grüngelb werdend.
NaOH: 0.
Glühen: 0.

Smalte auf Glas gerieben ritzt es, Thenards-Blau nicht.

Ist beinahe immer wegen Arsengehalt giftig.

4) Pariserblau und **Berlinerblau.** $Cy_{18}F_7$; $Cy_{12}Fe_5$.

a) Pariserblau ist eine Verbindung von Eisencyanür mit Eisencyanid (in verschiedenen Verhältnissen und zuweilen je nach der Bereitung kaliumhaltig). Enthält zuweilen Zinn.

Ist nicht giftig.

b) Berlinerblau, dasselbe verdünnt mit weissen Körpern.

Syn. Preussisches-, Sächsisches-, Louisen-, Oel-, Neu-, Wasch-, Wasser-, Hortensien-Blau.

HCl: durch Kochen grün und zuletzt gelb sich lösend, im Wasser wieder blau werdend.
NaOH: entfärbt; bräunlicher Rückstand: die Lösung enthält Ferrocyannatrium.
Glühen: in der äusseren Löthrohrflamme roth, giebt einen Rückstand.

c) Kommt gelöst in Oxalsäure als Blauliquor, blaue Tinte, Waschtinctur vor. Statt in Oxalsäure kann das Berlinerblau auch in weinsaurem Ammoniak gelöst werden. Diese Lösung hat einen violetten Stich.

Das Pariserblau zeigt auf dem Bruche Kupferglanz, durch Reiben oder Ritzen verschwindet er.

5) Bergblau. $CuH_2O_2 + xCuCO_3$.

a) Natürliches: Kupferlasur (wasserhaltiges basisch kohlensaures Kupferoxyd).

b) Künstliches: enthält gewöhnlich ausser den Bestandtheilen des vorigen noch Kalk.

Syn. Mineralblau, Englisches-, Hamburger-, Kalk-, Kupfer-, Kassler-, Neuwieder-Blau.

HCl: Aufbrausen, gelbgrüne Lösung.
NaOH: schwarz werdend, namentlich beim Erwärmen.
Glühen: Flamme grünlich färbend. Schwarzer Rückstand.

Die salzsaure Lösung giebt durch Zusatz von Aetzammoniak (Salmiakgeist) im Ueberschuss eine tiefblaue Lösung.

Ist giftig.

6) Indigblau. Wird als Wasserfarbe nur:

a) als Indigkarmin gebraucht. Die gereinigte Lösung des Indigo in Schwefelsäure mit Kochsalz gefällt. Formel: $C_{16}H_8N_2O_2[SO_3Na]_2$.

b) Blaue Stärkemehltäfelchen mit Indigo gefärbt.

Syn. Neublau, Waschblau.

c) Gelöster Indigo.

Syn. Schwefelsaurer Indigo, Indigtinctur.

Mit HCl betupft: 0.
NaOH: gelbbraun, durch Säure wieder gebläut.
Glühen: zerstört und nur *a*, eine starke Asche hinterlassend, schwefelsaures Natron oder Schwefelnatrium.

Wasser löst *a*, *b* und *c* auf. Salpetersäure entfärbt leicht beim Erwärmen.

Der Indigo des Handels, woraus die Präparate *a*, *b* und *c* gemacht werden, dient nicht zu Anstrichen. Er ist im Bruche matt, durch Druck (mit dem Nagel) gewinnt er Kupferglanz. Siehe Verhalten desselben auf Zeugen und Werthbestimmung (Indigometrie) zweite und dritte Abtheilung dieses Capitels.

Ist nicht giftig.

7) Flechtenblau.

a) Lacmus. Gyps oder Kalk mit der blauen Farbe mehrerer Flechten imprägnirt.

b) Tournesol. Leinwandlappen mit diesem Farbstoffe getränkt.

c) Orseille und Persio. Ein Farbebrei, manchmal auch ein

trockenes Pulver, aus mehreren Flechten durch Fäulniss und Urin- oder Ammoniakzusatz gewonnen. Dienen nicht zu Malerarbeiten.

HCl: roth und theilweise gelöst.

NaOH: 0 oder mehr ins Blaue gezogen.

Glühen: zerstört mit Zurücklassung der Beimengungen.

In Wasser etwas löslich. Die Lösungen nicht so tiefblau, wie die des Indigo.

Nicht giftig.

8) Blauholzblau. Kommt auf Buntpapieren vor.

HCl: rothgelbe Flecke.

NaOH: violett sich lösend.

Chlorkalklösung zerstört die Farbe.

Wird durch Glühen zerstört. Die Asche enthält Thonerde, oft auch Kupferoxyd.

9) Anilinblau. Siehe bei den auf Zeugen befestigten Farben.

Gelbe Farben.

1) Chromgelb und **Chromorange** (chromsaures Bleioxyd. Sehr viele Nüancen, die meisten mit Zusatz weisser Körper). CrO_4Pb.

Syn. Pariser-, Leipziger-, Zwickauer-, Gothaer-, Hamburger-, Kölner-, Kaiser-, Citronen- und Neugelb.

HCl: grüne Lösung mit weissem Bodensatze, der bei Erwärmen und starker Verdünnung verschwindet.

NaOH: orange, beim Kochen sich mit gelber Farbe lösend, oft unter weissem Rückstande.

Glühen: rothbraun schmelzbar. Auf Kohle mit Soda Bleikörner gebend.

Die Löslichkeit in Salzsäure und Wasser kann wegen gewisser Beimengungen (Thon, Schwerspath etc.) unvollkommen sein.

Ist giftig.

2) Kasseler Gelb (Bleioxyd — Chlorblei). $Cl_2Pb + 7PbO$.

Syn. Mineral-, Montpellier-, Pariser-, Veroneser-, Chemisch-, Turners-Gelb.

HCl: im Kölbchen orange, nach einiger Zeit weiss. Beim Betupfen keine Veränderung.

NaOH: im Kölbchen heller werdend, zum Theil zu einer weingelben Flüssigkeit gelöst.

Glühen: giebt einen weissen Rauch, beschlägt die Kohle gelb, lässt weiche Bleikörner.

Giftig.

3) Neapelgelb (antimonsaures Bleioxyd). $Sb_2O_5 . PbO$.

Syn. Neapolitanische Erde.

HCl: im Kölbchen zuerst orange, nach einiger Zeit weiss.

NaOH: röthlichgelb. Beim Kochen heller werdend, unter theilweiser Lösung.

Glühen: weisser Rauch, spröde Körner von Antimonblei auf Kohle hinterlassend.

Giftig.

4) Operment, Auripigment. Rauschgelb (Schwefelarsen). As_2S_3.

Syn. Königs-, Persisch-, Chinesisch-, Spanisch-Gelb.

HCl: 0.

NaOH: schwach gelbe Lösung, mit Säuren daraus wieder ein gelber Niederschlag.

Glühen: flüchtig. Geruch des weissen (sehr giftigen) Rauches nach verbrennendem Schwefel, dabei knoblauchartig.

Löst sich in Salmiakgeist; Lösung beinahe farblos.

Ist giftig.

5) Gelber Ocker (Thon mit Eisenoxydhydrat).

Syn. Terra di Sienna, gelbe Erde, gelbe Hausfarbe, Goldocker, Chamois, Schöngelb, Lemnische Erde.

HCl: gelbe Lösung, weisslicher Rückstand. Betupft nur etwas heller werdend.

NaOH: bräunlich werdend.

Glühen: roth bis braunroth.

Die Lösung in Salzsäure wird durch Blutlaugensalz blau.

Ist nicht giftig.

6) Schüttgelb (Abkochungen gelber wohlfeiler Pflanzenfarbstoffe mit Alaun versetzt und mit Schlemmkreide gefällt).

HCl: gelbe Lösung unter Brausen.

NaOH: bräunlich im Kölbchen.

Glühen: verkohlt; nach dem Verbrennen der Kohle weisse Asche lassend (Al_2O_3 und CaO), die das feuchte Curcumapapier röthet.

Nicht giftig.

7) Gummigutt (ein Gummiharz).

Syn. Gutti, Cambogium.

HCl: 0.

NaOH: malagafarbene Lösung.

Glühen: schmilzt, ist brennbar.

Emulsionsartig löslich in Wasser, in Weingeist und Aether.

Schwach giftig.

8) Ultramaringelb (chromsaurer Baryt). CrO_4Ba, ist manchmal auch chromsaures Zink CrO_4Zn.

Syn. Gelbin.

HCl: löslich. Die Lösung giebt mit Schwefelsäure einen weissen Niederschlag ($BaSO_4$), wenn die Farbe CrO_4Ba war.

NaOH: 0 — (chromsaures Zink wird gelöst zu gelber Flüssigkeit).

Glühen: wenig verändert. In der Reductionsflamme grün werdend.

Selten im Gebrauch.

Giftig.

9) Massicot (Bleioxyd) PbO.

HCl: weisslich.

NaOH: im Kochen zum Theil gelöst.

Glühen: Bleikörner gebend.

Ist giftig.

10) Purrée. Magnesiasalz der Euxanthinsäure ($C_{21}H_{18}O_{11}$).

Syn. Indischgelb, Jaune indien.

HCl: wird blassgelb, braust auf.
NaOH: wird dunkler gelb, und färbt die alkalische Flüssigkeit.
Glühen: zerstört unter Zurücklassung weisser lockerer Asche (Magnesia).
Nicht giftig.

Grüne Farben.

1) Grünes Ultramarin (ähnlich dem blauen Ultramarin zusammengesetzt).
HCl: zerstört unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff.
NaOH: 0.
Kochende Alaunlösung: wird zerstört.
Glühen: wird oberflächlich bei starker Hitze und Luftzutritt rothbraun, das übrige nicht leicht verändert.
Nicht giftig.

2) Grüne Kupferfarben.

a) Bremergrün (lockere grünblaue Stücke). Kupferoxydhydrat, oft mit Gyps vermischt.

b) Braunschweiger-Grün u. Berggrün, ähnlich dem Bremergrün; lebhafter und gemengt mit schweren Körpern.

c) Grünspan (basisch essigsaures Kupferoxyd).
HCl: gelbgrünliche Lösung; *a* und *b* weisser Rückstand.
NaOH: durch Kochen schwarz.
Glühen: färbt den Rand der Flamme grünlich; wird schwarz, mit Soda auf Kohle Kupferflimmer gebend.

Salmiakgeist, zur salzsauren Lösung im Ueberschuss gesetzt, färbt diese tiefblau.

Grünspan stösst Essigdämpfe beim Erwärmen und Kochen mit Salzsäure aus.
Giftig.

3) Arsenikkupferfarben.

a) Schwedisch-Grün (arsenigsaures Kupferoxyd). As_2O_3, CuO.

Syn. Scheele'sches Grün, Mineralgrün.

b) Schweinfurter-Grün od. Englisch-Grün (arsenigsaures Kupferoxyd). $C_4H_6O_3$, $CuO + 3(As_2O_3, CuO)$.

Syn. Original-, Patent-, Kaiser-, Kassler-, Pariser-, Wiener-, Leipziger-, Schweizer-, Würzburger-, Papagey-, Mitis-, Neu-, Pickel-, Berg-, Mai-, Moos-, Schön-, Neuwieder-Grün. Zuweilen mit Chromgelb als Basler-, Kassler-, Neuwieder-Grün.
HCl: gelbgrüne Lösung.
NaOH: wird bläulich, in der Wärme roth bis orangeroth oder gelb.
Glühen: wird schwarz; schmilzt (nicht wenn es mit fremden, unschmelzbaren Stoffen gemengt worden). Stösst weissen knoblauchartig riechenden Rauch aus. Der Saum der Flamme färbt sich grün.

Sehr giftig. In den *Marsh*'schen Apparat (s. arsenige Säure. Cap. VI) gebracht, giebt sich die dort beschriebene Erscheinung kund.

4) Grünerde (kieselsaures Eisenoxydoxydul mit Kali u. Magnesia).

Syn. Steingrün, cyprische, tyroler, böhmische, veroneser Erde, französisches Grün.

HCl: bräunlichgelb gelöst bei Erwärmung.
NaOH: etwas dunkler.
Glühen: braunroth.
Ist nicht giftig.

5) Grüner Zinnober (sehr wechselndes Gemenge von Berlinerblau und Chromgelb).

Syn. Oelgrün, Chromgrün, Neapelgrün, Laubgrün etc.

HCl: wird blaugrün unter Bildung einer Lösung, die, wenn die Salzsäure concentrirt war, weisse Krystalle absetzt.
NaOH: wird gelb. Die Lösung enthält chromsaures Natron u. Blutlaugensalz.
Glühen: brauner oder braungelber Rückstand nach dem Verkohlen. Mit Soda auf Kohle weiche Bleikörner gebend.
Wenig giftig.

6) Saftgrün (Thonerdelack des Kreuzbeerenextractes).

Syn. Blasengrün, Kreuzbeerengrün, Seegrün, Chemischgrün.

HCl: wird rothbraun.
NaOH: bräunlichgrün.
Glühen: weisse Asche; thonerdehaltig.
Wird wenig mehr gebraucht, zumal nicht als Malerfarbe.
Ist nicht giftig.

7) Rinnmann's Grün (Kobaltoxydul-Zinkoxyd), ein, durch sehr starkes Glühen, von mit einem Kobaltsalz benetztem Zinkoxyd (manchmal unter Zusatz von Alaun) erzeugtes Grün, welches aber nicht schön ist und selten verwendet wird.

HCl: 0.
NaOH: 0.
Glühen: 0.
Wenig giftig, wenn nicht arsenhaltig.

8) Guignet's Grün (Chromoxyd mit Wasser). $Cr_2O_3 + 2H_2O$.

HCl: grüne Lösung.
NaOH: 0.
Glühen: 0.
Ist nicht giftig.

9) Borsaures Kupferoxyd. $B_2O_3 . CuO$.

HCl: gelbgrüne Lösung.
NaOH: klare Lösung, schwarzer Rückstand.
Glühen: schmilzt, bleibt grün.
Giftig.

10) Quercitron- und Gelbholzgrün (die organischen gelben Farbstofflösungen mit Kupfervitriol und Aetznatron niedergeschlagen).
HCl: braungrüne, trübliche Lösung.
NaOH: gelbe Lösung. schwarzer Rückstand.
Glühen: verbrennt mit Hinterlassung schwarzer Asche, mit Soda auf Kohle Kupferflimmer.
Giftig.

Rothe Farben.

1) Zinnober (Schwefelquecksilber). HgS.
Syn. Chinesisch-, Vermillon-, Patent-, Pariser-Roth.
HCl: 0.
NaOH: im Kochen gelblich.
Glühen: verflüchtigt sich und giebt Geruch nach schwefliger Säure.
Betupft mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxydammoniak wird er, sowie die damit angestrichenen Gegenstände, dunkelbraun bis schwarz.
Wenig giftig.

2) Mennige (Bleioxyd-Bleisuperoxyd). Pb_3O_4.
Syn. Minimum, Bleiroth.
HCl: wird weiss unter Chlorentwickelung.
NaOH: wenig verändert.
Glühen: auf Kohle vor dem Löthrohre giebt sie Bleikörner.
Mit Salpetersäure wird sie stark braun.
Giftig.

3) Chromroth (basisch chromsaures Bleioxyd). CrO_3, $2PbO$.
Verhält sich ganz wie Chromgelb.

4) Englischroth (oft bräunlich). (Eisenoxyd oft mit Thon gemengt.) Fe_2O_3.
Syn. Rothe Erde, Caput mortuum, Blutstein, Polirroth, Nürnbergerroth, Neapelroth, gebrannter Ocker, Steinroth, rother Bolus.
HCl: langsam gelb sich lösend.
NaOH: unverändert.
Glühen: rothbraun, selten schwarzbraun.
Nicht giftig.

5) Carmin (Cochenilleroth mit wenig Alaunerde).
HCl: löst sich gelblich.
NaOH: violette Lösung.
Glühen: verbrennt mit Hinterlassung von sehr wenig weisser Asche.
Meist sich in Salmiakgeist vollständig lösend.
Ist nicht giftig.

6) Rothe Lackfarben (Absud mit Alaun versetzt und mit Soda gefällt oder umgekehrt).
Syn. Kugel-, Wiener-, Florentiner-, Venetianer-Lack. Scharlach-, Carmoisin-, Neuroth.

a) aus Cochenille,
b) aus dem Farbstoffe des Gummilack,
c) aus Krapp und Alizarin,
d) aus Rothholz.

HCl: lösen sich trüb; gelb.
NaOH: violettrothe Lösung.
Glühen: hinterlassen alle ziemlich viel weisse Asche.

Lack-dye in Masse ziemlich hart und von Chlorkalklösung schwerer angreifbar als die anderen.

Aehnlich verhalten sich die mit Rothholz gefärbten Buntpapiere.

Violette Farben.

Violettes Ultramarin (Schwefelnatrium und kieselsaure Thonerde).

HCl: zerstört unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Bei Ueberschuss von Salzsäure entwickelt sich schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel.
NaOH: 0.
Glühen: wird blau.

Kochender Alaunlösung widersteht es nicht, und wird nach u. nach entfärbt.

Nicht giftig.

Schwarze und braune Farben.

1) Umbra (Thon mit Eisenoxydhydrat und Manganoxydhydrat).

Syn. Türkische, cyprische, sicilianische Umbra.

HCl: gelbe Lösung, nicht ganz vollständig.
NaOH: etwas dunkler.
Glühen: braunroth.

Nicht giftig.

2) Kölnische Umbra (erdige Braunkohle).

Syn. Kesselbraun, Spanischbraun, Van Dyk's Braun, Eisenacher Braun.

Es gehören hierher verschiedene künstliche, humusartige Substanzen.

HCl: 0.
NaOH: braunschwarze theilweise Lösung.
Glühen: verbrennt ziemlich leicht und in der Regel mit sehr wenig Asche.

Nicht giftig.

3) Wad (Manganoxyd u. Superoxydhydrat). Mn_2O_3 u. MnO_2+H_2O.

Syn. Manganbraun, mineralischer Bister.

HCl: unter Chlorentwicklung gelöst.
NaOH: 0.
Glühen: wird schwarz.

Giebt mit Borax geschmolzen eine violette Perle.

Nicht giftig.

4) Russ (vegetabilische Kohle).

Syn. Kienruss, Lampen-, Frankfurter-, Reben-, Hefen-, Oel-, Drucker-, Lackirschwarz.

HCl: 0.

NaOH: 0.

Verbrennt ohne Rückstand.

Nicht giftig.

5) Beinschwarz (Knochenkohle).

Syn. Gebranntes Elfenbein oder Hirschhorn, Stiefelwichsschwarz.

HCl: braust etwas. Der phosphorsaure Kalk wird gelöst.

NaOH: 0.

Glühen: hinterlässt viel weisse Asche von phosphorsaurem Kalk.

Nicht giftig.

6) Graphit (mineralischer Kohlenstoff).

Syn. Reissblei-, Ofenschwarz, Eisenschwärze, Wasserblei.

HCl: 0

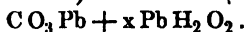
NaOH: 0

Glühen: wenig verändert; vor dem Löthrohre schwer zu verbrennen; wenig rothen Rückstand lassend.

Nicht giftig.

Weisse Farben.

1) Bleiweiss (kohlensaures Bleioxyd mit Oxydhydrat).



$CO_3Pb + xPbH_2O_2$.

Syn. Cremserweiss, Schieferweiss, Malerweiss, Silberweiss (zuweilen Perlweiss).

HCl: löslich unter Brausen; Absetzen kleiner Krystalle in der concentrirten Lösung.

NaOH: aufgelöst: bei schlechten Sorten weisser Rückstand, oft 75% von Schwerspath, Kreide, Thon oder Gyps.

Glühen: gelbwerdend, Bleikörner liefernd.

Soll sich ganz in verdünnter Salpetersäure lösen; ein Rückstand ist Verfälschung, wozu vielfach Schwerspath dient.

Giftig.

2) Zinkweiss (Zinkoxyd). ZnO.

HCl: löslich ohne Brausen.

NaOH: löslich ohne Rückstand.

Glühen: wird nur vorübergehend schwach gelb, beim Erkalten wieder weiss.

Giebt mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet vor dem Löthrohre eine grüne Masse.

Etwas giftig.

3) Kreide (kohlensaurer Kalk). CO_3Ca.

Syn. Schlämmkreide, Wienerkalk, Bologneserkalk, Blanc de Troyes, de Meudon, Marmorweiss.

HCl: ohne Rückstand löslich in verdünnter Säure ohne Erwärmung mit starkem Brausen.
NaOH: 0.
Glühen: dem Ansehen nach unverändert; der Rückstand, auf ein feuchtes Curcumapapier gelegt, bräünt es.
Nicht giftig.

4) Knochenasche. $(PO_4)_2 Ca_3$.
Syn. Präparirtes Hirschhorn.
HCl: löslich nur in der Wärme ohne Rückstand, nur im Anfange brausend.
NaOH: 0.
Glühen: verhält sich wie Kreide.
Nicht giftig.

5) Schwerspath (schwefelsaurer Baryt). $SO_4 Ba$.
a) Natürlicher, gepulvert.
Syn. Mineralweiss, Neuweiss, Bleiweisssurrogat.
b) Künstlicher.
Syn. Blanc fixe, Permanentweiss.
HCl: 0.
NaOH: 0.
Glühen: mit etwas Kohlenpulver erhitzt ein graugelbes, beim Befeuchten mit Salzsäure nach Schwefelwasserstoff riechendes Pulver gebend.
Sehr schwer.
Nicht giftig.

6) Gyps (schwefelsaurer Kalk und Wasser). $SO_4 Ca + 2 aq$.
Syn. Frauenweiss, Marienglas, Alabaster.
HCl: 0.
NaOH: 0.
Glühen: giebt im Kölbchen erhitzt Wassertropfen.
Löst sich etwas in Wasser auf durch Schütteln. Die Lösung trübt sich durch Lösung von salpetersaurem Baryt und von oxalsaurem Ammon.
Nicht giftig.

7) Thon und Talk.
HCl: 0.
NaOH: 0.
Glühen: wenig verändert.
Thon mit Kobaltlösung befeuchtet, wird beim Erhitzen blau. Talk fühlt sich fettig an, ist blätterig.
Nicht giftig.

Metallfarben.

1) Blattgold.
a) Echtes.
HCl: 0.
NaOH: 0.
Glühen: Goldkorn.

Safflorcarmin.

Rothe pastenförmige Masse. In H_2O suspendirt, roth.

HCl	Gelb, rothbrauner Niederschlag.
HNO_3	Hellgelb, rothbrauner Niederschlag.
H_2CrO_4	Gelb, rothbrauner Niederschlag.
$NaOH$	Vollständige Lösung. Entfärbung. Flüssigkeit gelblich.
NH_3	Wie $NaOH$.
$SnCl_2$	Hellroth, braungelber Niederschlag.
$SnCl_4$	Beim Kochen gelbgrünlich, dunkelolivengrüner Niederschlag.
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	Entfärbung, brauner Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Gelbroth, gelbbrauner Niederschlag.
$Al_2K_2(SO_4)_4$	0.
$NaSH$	Wie $NaOH$.
Am_2S	Wie $NaOH$.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung, vollständige Lösung.
$Ca(OH)_2$	Kleiner bräunlicher Niederschlag. Gelbliche Lösung.
KCN	Orange, gelber Niederschlag.

Cochenille.

Wässerige Abkochung von rother Farbe, etwas ins Gelbe ziehend.

HCl	Orange.
HNO_3	Wie HCl.
H_2CrO_4	Orange, gelb.
$NaOH$	Carmoisin.
NH_3	Carmoisin, etwas heller als mit $NaOH$.
$SnCl_2$	Rother Niederschlag.
$SnCl_4$	Auf Zusatz von Na_2CO_3 rosafarbener Niederschlag.
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	Dunkelblauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Dunkelgelbbraun.
$Al_2K_2(SO_4)_4$	Carmoisin.
$NaSH$	Carmoisin.
Am_2S	Hochroth, schmutzig werdend beim Stehen.
KCN	Carmoisin, bläulich.
$C_{14}H_{10}O_9$	Orange.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung, kleiner, weisser Niederschlag.
$Ca(OH)_2$	Carmoisin, violett, violetter Niederschlag.

Cochenille ammoniacale.

Dunkelviolettes Pulver. Wässerige Abkochung von rother, etwas ins Violette ziehender Farbe.

HCl	Hellroth, mit concentrirter HCl Entfärbung in Orange.
HNO_3	Orange mit concentrirter HNO_3 gelb.
H_2CrO_4	Orange, gelb.

$NaOH$	Carmoisin.
NH_3	Wie $NaOH$.
$SnCl_2$	Dunkelrothvioletter Niederschlag.
$SnCl_4$	Auf Zusatz von Na_2CO_3 rosafarbener Niederschlag.
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	Violett, beim Erwärmen blauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Gelbbraun.
$Al_2K_2(SO_4)_4$	Carmoisinfarbener Niederschlag.
$NaSH$	Carmoisin.
Am_2S	Hochroth, schmutzigroth.
KCN	Carmoisin.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung.
$Ca(OH)_2$	Carmoisin, violett, violetter Niederschlag.
$C_{14}H_{10}O_9$	Etwas heller.

Orseillepurpur von *Guinon*, Lyon.

Violette Stücke. Lösung mit Oxalsäure, roth.

HCl	Etwas heller werdend.
HNO_3	Heller, Entfärbung bis schwachroth.
H_2CrO_4	Roth, beim Kochen gelbroth.
$NaOH$	Violett, beim Kochen Entfärbung, röthlich.
NH_3	Violett, beim Kochen heller werdend, violettroth.
$SnCl_2$	Beim Kochen Entfärbung, weisser Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Gelbröthlich.
$NaSH$	Violett, beim Erwärmen Entfärbung (röthlich).
Am_2S	Sogleich Entfärbung, gelb, schmutziggelber Niederschlag.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung.
KCN	Rothviolett, violetter Niederschlag.

Orseilleextract von *Knosp*. Stuttgart.

Gelbmetallisch glänzende Stücke. Lösungsmittel H_2O, Lösung roth.

HCl	Entfärbung.
HNO_3	Entfärbung in gelb, farblos.
H_2CrO_4	Hochroth, gelbroth.
$NaOH$	Entfärbung (röthlich).
NH_3	Entfärbung (röthlich).
$SnCl_2$	Blauvioletter Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Gelb.
$NaSH$	Wie $NaOH$.
Am_2S	Sofort Entfärbung (gelb).
$CaCl_2O_2$	Sofort Entfärbung.
KCN	Allmählich heller werdend, beim Erwärmen Entfärbung.

Orseille roth.

Dunkel rothviolette Paste, welche in H_2O mit rothvioletter Farbe löslich.

HCl	Roth, rother Niederschlag.

HNO_3	Wie HCl.
H_2CrO_4	Orange, rother Niederschlag.
NaOH	Violett.
NH_3	Violett.
$SnCl_2$	Roth, kirschrother Niederschlag, welcher beim Stehen braunroth wird.
$SnCl_4$	Roth, dunkel kirschrother Niederschlag.
$Cu(C_2O_2H_3)_2$	Violetter Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Orange, brauner Niederschlag.
$Al_2K_2(SO_4)_4$	Roth, rother Niederschlag.
NaSH	Violett, beim Stehen Entfärbung.
Am_2S	Gelb.
KCN	Violett.
$CaCl_2O_2$	Heller werdend, Entfärbung.
$Ca(OH)_2$	Violett, violetter Niederschlag.
$Ca_{14}H_{10}O_9$	Hellroth.

Orseille blau.

Dunkel blauviolette Paste, welche in H_2O mit blauvioletter Farbe löslich.

HCl	Roth, rother Niederschlag.
HNO_3	Wie HCl.
H_2CrO_4	Orange, rother Niederschlag.
NaOH	Blau.
NH_3	Blau.
$SnCl_2$	Roth, kirschrother Niederschlag, der beim Stehen schmutziglila wird.
$SnCl_4$	Roth, kirschrother Niederschlag.
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	Blauvioletter Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Orange, rothbrauner Niederschlag.
$Al_2K_2(SO_4)_4$	Roth, kirschrother Niederschlag.
NaSH	Blau.
Am_2S	Hellgrün, Entfärbung (gelb).
KCN	Blau.
$C_{14}H_{10}O_9$	Roth.
$CaCl_2O_2$	Blau, Entfärbung.
$Ca(OH)_2$	Blau, blauer Niederschlag.

Indigocarmin. Sulfindigosaures Natron. $C_{16}H_8N_2O_2, (SO_3Na)_2$.

Lösungsmittel H_2O, blaue Lösung.

HCl	Heller werdend.
HNO_3	Entfärbung (gelblich).
$H_2C_3O_4$	Grün, beim Kochen Entfärbung (gelb).
NaOH	Entfärbung (gelbgrün).

NH_3	Grün, beim Kochen hellblaugrün.
$SnCl_2$	Trübung, beim Kochen Entfärbung, schmutzigweisser Niederschlag.
$SnCl_4$	Mit Na_2CO_3, sehr hellblauer Niederschlag.
$Cu(C_2O_2H_3)_2$	Hellblauer Niederschlag, schmutzig u. ins Grüne ziehend.
Fe_2Cl_6	Grün, Entfärbung (gelbbraun).
$Al_2K_2(SO_4)_4$	0.
NaSH	Entfärbung (gelbröthlich),
Am_2S	Grün, gelb.
$C_{14}H_{10}O_9$	0.
KCN	Etwas heller, beim Kochen hellblaugrün.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung.
$Ca(OH)_2$	Hellblaugrün.

Blauholzextract.

Schwarze glänzende Stücke, in H_2O mit gelbbrauner Farbe löslich.

HCl	Heller und gelber werdend, beim Stehen röthlicher Niederschlag.
HNO_3	Wie HCl, beim Stehen gelblicher Niederschlag.
H_2CrO_4	Dunkelgelbbraun, dunkelbrauner Niederschlag.
NaOH	Rothe Färbung von Spuren, bei Zusatz von etwas mehr NaOH violett, beim Kochen schmutzigviolettbraun, welches beim Stehen dunkler wird.
NH_3	Rothe Färbung, beim Stehen schmutzig werdend.
$SnCl_2$	Blauvioletter Niederschlag.
$SnCl_4$	Roth, rothvioletter Niederschlag.
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	Schmutzigviolett, dunkelblauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Dunkelgelbbraun, dunkelviolettblauer Niederschlag.
$Al_2K_2(SO_4)_4$	Roth, auf Zusatz von 1 Tropfen Na_2CO_3 violetter Niederschlag.
NaSH	Roth, vothviolett, beim Stehen schmutzig.
Am_2S	Rothgelb.
KCN	Roth.
$C_{14}H_{10}O_9$	Gelber werdend.
$CaCl_2O_2$	Rothbraun, dann Entfärbung (gelblich).
$Ca(OH)_2$	Rothvioletter Niederschlag.

Gelbholzextract.

Gelbbraune, wachsglänzende Stücke, in H_2O mit gelber Farbe löslich.

HCl	Heller werdend, bei Stehen gelber Niederschlag.
HNO_3	Wie HCl.
H_2CrO_4	Gelbroth, beim Stehen gelbbraun, brauner Niederschlag.
NaOH	Dunkelorangegelb.
NH_3	Orangegelb.

$Sn\,Cl_2$	Gelber Niederschlag.
$Sn\,Cl_4$	Auf Zusatz von $Na_2\,C\,O_3$ hellgelber Niederschlag.
$Cu(C_2\,H_3\,O_2)_2$	Gelbbrauner Niederschlag.
$Fe_2\,Cl_6$	Braun, dunkelolivengrüner Niederschlag.
$Al_2\,K_2(S\,O_4)_4$	Bei Zusatz v. 1 Tropfen $Na_2\,C\,O_3$ hellgelber Niederschlag.
$Na\,S\,H$	Orangegelb.
$Am_2\,S$	Wie Na S H.
$K\,C\,N$	Wie Na S H.
$C_{14}\,H_{10}\,O_9$	Heller werdend.
$Ca\,Cl_2\,O_2$	Gelbbraun, heller werdend, Entfärbung, hellgelbbrauner Niederschlag.
$Ca(O\,H)_2$	Orangegelb.

Quercitronextract.

Dunkelbraune, wachsglänzende Stücke, in H_2O mit gelber Farbe löslich.

$H\,Cl$	Hellgelbbrauner Niederschlag.
$H\,N\,O_3$	Wie H Cl.
$H_2\,Cr\,O_4$	0.
$Na\,O\,H$	Dunkler werdend.
$N\,H_3$	Etwas dunkler werdend.
$Sn\,Cl_2$	Gelber Niederschlag.
$Sn\,Cl_4$	Auf Zusatz von $Na_2\,C\,O_3$ hellgelber Niederschlag.
$Cu(C_2\,O_2\,H_3)_2$	Grünlichgelber Niederschlag.
$Fe_2\,Cl_6$	Schwarzgrün, olivengrüner Niederschlag.
$Al_2\,K_2(S\,O_4)_4$	Schwacher, gelber Niederschlag.
$Na\,S\,H$	Etwas gelber werdend.
$Am_2\,S$	Wie Na S H.
$K\,C\,N$	Wie Na S H.
$C_{14}\,H_{10}\,O_9$	0.
$Ca\,Cl_2\,O_2$	Entfärbung, hellgelber Niederschlag.
$Ca(O\,H)_2$	Etwas gelber, gelbbrauner Niederschlag.

Gelbbeerenextract.

Wässerige Lösung gelb mit einem Stich ins Braune.

$H\,Cl$	Gelber werdend, schmutziggelber Niederschlag.
$H\,N\,O_3$	Wie H Cl.
$H_2\,Cr\,O_4$	Rothgelb, dunkelgelbbraun, dunkelgelbbrauner Niederschlag.
$Na\,O\,H$	Rothgelb.
$N\,H_3$	Rothgelb, etwas heller als mit Na O H.
$Sn\,Cl_2$	Goldgelber Niederschlag.
$Sn\,Cl_4$	Auf Zusatz von $Na_2\,C\,O_3$ goldgelber Niederschlag.
$Cu(C_2\,H_3\,O_2)_2$	Gelbbrauner, olivengrün brauner Niederschlag.
$Fe_2\,Cl_6$	Schwarzgrün, dunkelolivengrün.

$Al_2K_2(SO_4)_4$	Auf Zusatz von Na_2CO_3 dunkelorangegelber Niederschlag.
$NaSH$	Wie $NaOH$.
Am_2S	Wie $NaOH$.
KCN	Wie $NaOH$.
$C_{14}H_{10}O_9$	Schmutziggelbe Trübung.
$CaCl_2O_2$	Dunkelrothgelb, Entfärbung, weisser Niederschlag.
$Ca(OH)_2$	Etwas lebhaftere Färbung.

Fisetholz.

Wässerige Abkochung, orangegelb gefärbt.

HCl	Gelber werdend.
HNO_3	Wie HCl.
H_2CrO_4	Brauner Niederschlag.
$NaOH$	Roth, etwas ins Braune.
NH_3	Roth, etwas ins Gelbe.
$SnCl_2$	Orangefarbener Niederschlag.
$SnCl_4$	Auf Zusatz von Na_2CO_3 grünlichgelber Niederschlag.
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	Brauner Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Grünschwarz, dunkelolivengrüner Niederschlag.
$Al_2K_2(SO_4)_4$	Orangefarbener Niederschlag bei Zusatz von Na_2CO_3.
$NaSH$	Roth, etwas ins Gelbe.
Am_2S	Röthlichgelb.
KCN	Wie Am_2S.
$C_{14}H_{10}O_9$	Etwas gelber werdend.
$CaCl_2O_2$	Brauner Niederschlag, beim Kochen Entfärbung.
$Ca(OH)_2$	0.

Berberitzenextract.

In Wasser löslich mit gelber Farbe.

HCl	0.
HNO_3	0.
H_2CrO_4	Gelber Niederschlag, beim Stehenlassen gelbbraun.
$NaOH$	Orange, gelber Niederschlag, welcher nach und nach schmutzig wird.
NH_3	Wie $NaOH$.
$SnCl_2$	Gelber Niederschlag.
$SnCl_4$	Gelber Niederschlag, etwas ins Grüne ziehend.
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	Gelbgrün, beim Kochen olivengrüner Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Dunkelgelbbraun mit Stich ins Grüne.
$Al_2K_2(SO_4)_4$	Mit Na_2CO_3 versetzt gelber Niederschlag.
$NaSH$	Orange, gelber Niederschlag.
Am_2S	Wie $NaSH$.
$C_{14}H_{10}O_9$	Gelber Niederschlag.
KCN	Orange, gelber Niederschlag.

$Ca Cl_2 O_2$	Hellgelber Niederschlag, Entfärbung.
$Ca(OH)_2$	Orange, gelber Niederschlag, ins Braune ziehend.

Tannin.

Hellgelbes Pulver, in Wasser mit schwach gelber Farbe löslich.

HCl	0.
HNO_3	0.
$H_2 Cr O_4$	Gelbbraun, beim Kochen brauner Niederschlag.
$Na OH$	Gelb, dunkelrothgelb.
NH_3	Dunkler werdend.
$Sn Cl_2$	Weisser Niederschlag.
$Sn Cl_4$	Auf Zusatz von $Na_2 CO_3$ schwach gelb gefärbter Niederschlag.
$Cu(C_2 H_3 O_2)_2$	Chocoladenbrauner Niederschlag.
$Fe_2 Cl_6$	Blauschwarz, nach und nach flockiger blauschwarzer Niederschlag.
$Al_2 K_2 (SO_4)_4$	0.
$Na SH$	Dunkler werdend.
$Am_2 S$	Wie $Na SH$.
KCN	Röthliche Färbung.
$Ca Cl_2 O_2$	Blaugrün, Entfärbung.
$Ca(OH)_2$	Schmutzigweisser Niederschlag, an der Luft dunkler werdend.

Catechu.

Braune Stücke, welche in H_2O mit gelber Farbe löslich.

HCl	Beim Stehen kleiner schmutziggelber Niederschlag.
HNO_3 concentrirt.	Hellbrauner Niederschlag.
$H_2 Cr O_4$	Dunkelorange.
$Na OH$	Gelbroth, braunroth.
NH_3	Wie $Na OH$, doch etwas heller.
$Sn Cl_2$	Hellgelber Niederschlag.
$Sn Cl_4$	Bei Zusatz von $Na CO_2$ gelblichweisser Niederschlag.
$Cu(C_2 O_2 H_3)_2$	Hellgelbbrauner Niederschlag.
$Fe_2 Cl_6$	Olivenbraungrün, beim Kochen brauner Niederschlag.
$Al_2 K_2 (SO_4)_4$	0.
$Na SH$	Orange.
$Am_2 S$	Etwas gelber.
KCN	Orange.
$Ca Cl_2 O_2$	Braun, Entfärbung, kleiner gelbbrauner Niederschlag.
$Ca(OH)_2$	Orange.

Kastanienextract.

Schwarzbraune Masse, in H_2O mit brauner Farbe löslich.

HCl	Etwas gelber, beim Stehen hellgelbbrauner Niederschlag.

HNO_3	Wie HCl.
H_2CrO_4	Rothgelb, beim Kochen gelb.
NaOH	Rothbraun, gelbroth.
NH_3	Wie NaOH.
$SnCl_2$	Schmutzighellgelber Niederschlag.
$SnCl_4$	Auf Zusatz von Na_2CO_3 schmutzigweisser Niederschlag.
$Cu(C_2O_2H_3)_2$	Brauner Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Schwarzgrün.
$Al_2(SO_4)_4K_2$	Schmutzighellgelber Niederschlag.
NaSH	Wie NaOH.
Am_2S	Gelb, gelber Niederschlag.
KCN	0.
$CaCl_2O_2$	Dunkelbraun, gelb, farblos.
$Ca(OH)_2$	Rothbrauner Niederschlag.

Künstliche Farbstoffe.

Fuchsin. HCl, $C_{20}H_{19}N_3$.

Grünmetallisch glänzende Krystalle. Lösungsmittel H_2O, Lösung roth.

HCl concentrirt. Gelb.

HNO_3 concentrirt. Gelb, nach und nach gelbröthliche Entfärbung.

H_2CrO_4	Dunkelrothbrauner Niederschlag, beim Kochen löslich und beim Erkalten dann schmutzigrothe Flüssigkeit.
NaOH	Rother Niederschlag, beim Kochen Entfärbung, Niederschlag schmutzigviolett.
NH_3	Entfärbung.
$SnCl_2$	Violetter Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Nach und nach dunkler Niederschlag.
NaSH	Zuerst rosafarbiger Niederschlag, dann Entfärbung.
Am_2S	Rothvioletter Niederschlag, beim Kochen etwas heller, Flüssigkeit gelb.
$CaCl_2O_2$	Schmutzigrother Niederschlag, beim Kochen Niederschlag gelbbraun.
KCN	Beim Erwärmen rosa. Entfärbung.

Cerise. Aus den Mutterlaugen der Fuchsinbereitung.

Dunkelgelbgrüne, metallisch glänzende Stücke. Lösungsmittel H_2O, Lösung roth.

HCl	Schwache Fluorescenz in Braungelb, beim Kochen etwas heller und gelber werdend.
HNO_3	Gelbroth.
H_2CrO_4	Dunkelrother Niederschlag, beim Kochen theilweise Lösung, roth, Niederschlag dunkel.
NaOH	Rother Niederschlag, beim Kochen grösstentheils Lösung, gelb, Niederschlag dunkel.

NH_3	Wie $NaOH$.
$SnCl_2$	Violetter Niederschlag, Flüssigkeit gelbroth.
Fe_2Cl_6	Braungelbe Färbung, nach und nach Niederschlag.
$NaSH$	Rother Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung, gelb.
Am_2S	Wie $NaHS$.
$CaCl_2O_2$	Orangefarbener Niederschlag, beim Kochen gelb werdend.
KCN	Rother Niederschlag, beim Kochen Lösung u. Entfärbung.

Magdalaroth von *Durand & Huguenin* in Basel. HCl, $C_{30}H_{21}N_3$. Braunroth. Lösungsmittel C_2H_5OH, Lösung roth mit prachtvoller Fluorescenz.

HCl	0.
HNO_3 concentrirt.	Carmoisinroth, Fluorescenz verlierend.
H_2CrO_4	Carmoisinroth und dunklere Fluorescenz.
$NaOH$	Violettroth, violett, beim Kochen violettroth ohne Fluorescenz.
NH_3	Etwas lebhafter gefärbt.
$SnCl_2$	0.
Fe_2Cl_6	Etwas röther, ohne Fluorescenz.
$NaSH$	Violettroth.
Am_2S	Dunkelroth ohne Fluorescenz.
$CaCl_2O_2$	Sofortige Entfärbung (gelb).
KCN	0.

Safranin von *Durand & Huguenin* in Basel. HCl, $C_{21}H_{20}N_4$. Braunes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung roth.

HCl	Etwas röther werdend. In concentrirter Lösung Blaufärbung.
HNO_3	Trübung, dann schwach rosafarbene Ausscheidung, die beim Erwärmen in Lösung geht und eine carminrothe Flüssigkeit giebt. Bei Zusatz von concentrirter NHO_3 Blaufärbung und schmutzigblauer Niederschlag.
H_2CrO_4	Rother Niederschlag, beim Kochen Lösung mit ursprünglicher Färbung, beim Stehen scheidet sich dann ein gelbbrauner Niederschlag aus, Flüssigkeit orange.
$NaOH$	Lebhaftere Färbung. Rother Niederschlag, beim Kochen löslich.
NH_3	0.
$SnCl_2$	Rother Niederschlag, Flüssigkeit roth.
Fe_2Cl_6	Gelbbrauner Niederschlag.
$NaSH$	Rother Niederschlag, beim Kochen löslich.
Am_2S	Rothbrauner Niederschlag, beim Kochen löslich; die ursprüngliche Farbe wird wieder hergestellt, ist jedoch etwas gelber.

$Ca Cl_2 O_2$	Schmutzigvioletter Niederschlag, beim Stehen etwas gelb werdend, endlich Entfärbung.
KCN	0.

Eosin. Kalisalz des Tetrabrom-Fluoresceïns. $C_{20} H_6 K_2 Br_4 O_5$.

Braunroth mit dunkelgrünem Reflex. Lösungsmittel H_2O, Lösung roth, Fluorescenz in grün, bei stärkerer Verdünnung Fluorescenz in Gelb, Flüssigkeit rosafarbig.

$H Cl$	Gelb, ohne Fluorescenz, beim Erwärmen gelber Niederschlag.
$H N O_3$	Gelb, orangefarbener Niederschlag, ohne Fluorescenz, durch concentrirte $H N O_3$ Entfärbung.
$H_2 Cr O_4$	Wie $H N O_3$.
$Na O H$	Rosafarbig, beim Kochen stark grüne Fluorescenz.
$N H_3$	0.
$Sn Cl_2$	Ohne Fluorescenz, hellorangefarbener Niederschlag.
$Fe_2 Cl_6$	Ohne Fluorescenz, dunkelorangefarbener Niederschlag.
$Na S H$	Etwas dunklere Färbung, beim Kochen verstärkte Fluorescenz.
$Am_2 S$	Etwas dunkler, Fluorescenz verloren, entwickelt sich jedoch nach längerem Stehen wieder.
$Ca Cl_2 O_2$	Beim Kochen Entfärbung.
$K C N$	Etwas heller werdend, ohne Verlust der Fluorescenz.

Murexid. Purpur-Carmin. $C_8 H_8 N_6 O_6$.

Braune, grün metallisch schimmernde Kryställchen. Lösungsmittel H_2O, Lösung rothviolett.

$H Cl$	Roth, Entfärbung.
$H N O_3$	Wie H Cl.
$H_2 Cr O_4$	Wie H Cl (gelb).
$Na O H$	Blauviolett, beim Kochen rothviolett, Entfärbung (gelblich).
$N H_3$	Wie Na O H (gelb).
$Sn Cl_2$	Gelbroth, Entfärbung, weisser Niederschlag.
$Fe_2 Cl_6$	Roth, rothgelb, Entfärbung (gelb).
$Na S H$	Wie Na O H.
$Am_2 S$	Roth, gelbroth, gelb.
$Ca Cl_2 O_2$	Roth, rosa, Entfärbung.
$K C N$	Blauviolett, beim Kochen heller werdend, rothviolett.

Rosolsäure. $C_{20} H_{16} O_3$.

Dunkelgrüne, schwach metallisch glänzende Stücke. Lösungsmittel $H_2O + Na O H$, Lösung roth.

$H Cl$	Gelb.	Beim Stehen Trübung, nach längerer Zeit gelber Niederschlag.
$H N O_3$	Gelb.	
$H_2 Cr O_4$	Gelber werdend	

$SnCl_2$	Sofort rosafarbener Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Gelbbraun, nach und nach hellgelbbrauner Niederschlag.
Am_2S	Etwas gelber.
$CaCl_2O_2$	Hellrosafarbener Niederschlag, nach und nach totale Entfärbung von Flüssigkeit und Niederschlag (gelblich).
KCN	Etwas röther werdend, beim Stehen heller und gelber.

Rosolsäure. $C_{20}H_{16}O_3$.

Dunkelgrün, schwach metallisch glänzende Stücke. Lösungsmittel C_2H_5OH, Lösung gelb.

HCl	Beim Kochen gelbbrauner Niederschlag.
HNO_3	Gelbbrauner Niederschlag.
H_2CrO_4	Wie HCl.
NaOH	Rosafärbung.
NH_3	Wie NaOH.
$SnCl_2$	Gelbbrauner Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Schmutziggelbbrauner Niederschlag.
NaSH	Wie NaOH.
Am_2S	Gelbere Färbung.
$CaCl_2O_2$	Rosafärbung, dann Entfärbung.
KCN	Wie NaOH.

Rothes Coralin.

Violettes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung roth. Alkalische Reaction.

HCl	Gelb, orangefarbener Niederschlag, beim Kochen Lösung, beim Erkalten Abscheidung.
HNO_3	Wie HCl.
H_2CrO_4	Dunkelrothgelber Niederschlag.
NaOH	Etwas lebhafter gefärbt.
NH_3	Etwas röther.
$SnCl_2$	Orangefarbener Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Dunkelrothgelber Niederschlag.
NaSH	Etwas röther.
Am_2S	Carminroth.
$CaCl_2O_2$	Beim Erwärmen Entfärbung.
KCN	Etwas röther.
$SnCl_4$	Gelb orangefarbener Niederschlag.

Gelbes Coralin.

Dunkelbraunrothe glänzende Stücke. Lösungsmittel C_2H_5OH, Lösung orange.

HCl	Trübung, welche beim Kochen verschwindet, beim Erkalten aber wieder sich bildet.
HNO_3	Wie HCl.

H_2CrO_4	Wie HCl.
NaOH	Rosafarben.
NH_3	Wie NaOH.
$SnCl_2$	Gelber Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Roth, rothgelb.
NaSH	Rosa.
Am_2S	Roth.
$CaCl_2O_2$	Rosa, beim Kochen Entfärbung (gelb), gelber Niederschlag.
KCN	Rosa, dunkelrosa.
$SnCl_4$	0.

Grenadin. *Meister, Lucius & Brüning,* Höchst a/M.

Grüne metallglänzende Stücke. Lösungsmittel H_2O, Lösung purpurroth.

HCl	Gelbroth, gelb, schwache Fluorescenz in olivengrün, beim Stehen braun werdend.
HNO_3	0, Fluorescenz wie bei HCl.
H_2CrO_4	Etwas gelber werdend.
NaOH	Rothbrauner Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
NH_3	Wie NaOH, Niederschlag jedoch sich etwas langsamer bildend.
NaSH	Wie NaOH.
Am_2S	Wie NaOH.
$SnCl_2$	Violettgrauer Niederschlag nach und nach entstehend.
Fe_2Cl_6	Gelbbrauner Niederschlag beim Kochen und längerem Stehen.
$CaCl_2O_2$	Rothbrauner Niederschlag, beim Kochen etwas brauner werdend.
KCN	Dunkelrother Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.

Geranosin-Carmin.

Rothes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung rothgelb.

HCl	0.
HNO_3	0.
H_2CrO_4	Kaum etwas röther, beim Stehen gelb.
NaOH	Roth, rosa.
NH_3	Roth, dunkelrosa.
$SnCl_2$	Rosafarbener Niederschlag beim Kochen und Stehenlassen.
Fe_2Cl_6	Gelb, gelbbrauner Niederschlag.
NaSH	Roth.
Am_2S	Gelbroth.
$CaCl_2O_2$	Rosa, nach und nach Entfärbung.
KCN	Wie NaOH.

Aethylviolett. (Triäthyl-Rosanilin.) $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$, HCl.
Gelbgrün metallischglänzende Stücke. Lösungsmittel H_2O, Lösung violett.

HCl	Gelbgrün, beim Kochen hellgrüngelb, zuletzt fast farblos.
HNO_3	Gelbgrün, beim Stehen heller, beim Kochen hellblaugrün, dann fast farblos.
H_2CrO_4	Violettroth, Niederschlag violett, beim Kochen gelbröthliche Färbung.
NaOH	Blauvioletter Niederschlag, beim Kochen Entfärbung, da der Niederschlag zusammensinkt.
NH_3	Schwach rothviolett, beim Kochen Entfärbung.
$SnCl_2$	Blauviolett, beim Kochen grünlichblau, nach und nach Entfärbung beim Stehen.
Fe_2Cl_6	Roth, grün, dichroïtisch: roth t., beim Kochen gelbbraun.
NaSH	Wird heller, hellblauer Niederschlag, beim Kochen scheinbare Lösung und Entfärbung.
Am_2S	Wird heller, blauer Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung, ungefähr wie NaSH.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung.
KCN	Blauviolett, hellblauer Niederschlag, beim Kochen Entfärbung.

Methylviolett. B. Trimethyl-Rosanilin. $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$, HCl.
Meister, Lucius & Brüning, Höchst a/M.
Grün, metallischglänzende Stücke. Lösungsmittel H_2O, Lösung violett.

HCl	Grün, dichroïtischroth t. Schnell heller, gelber, Dichroïsmus verschwindet, beim Kochen wieder grün werdend, beim Erkalten gelb.
HNO_3	Grün, beim Stehen heller und gelber, beim Kochen grün, dann roth, kalt wieder grünlich.
H_2CrO_4	Roth, dann schmutzigvioletter Niederschlag, beim Kochen gelbrothe Lösung.
NaOH	Braunvioletter Niederschlag, beim Kochen Entfärbung durch Zusammensinken des Niederschlags.
NH_3	Nach und nach viel heller, trüber, lila Niederschlag; beim Kochen violett, beim Erkalten wie vorher.
$SnCl_2$	Blauviolett, grünlich fluorescirend, nach und nach heller, beim Kochen hell grünlichblau, graublauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Stahlgrün, dichroïtisch, hochroth t., beim Kochen roth, dann gelb.
NaSH	Blauviolett, Niederschlag, beim Kochen scheinbare Lösung und Entfärbung.
Am_2S	Roth, schmutzigvioletter Niederschlag, beim Kochen farblose Lösung.

$Ca Cl_2 O_2$	Roth, blau, Entfärbung in kurzer Zeit.
KCN	Blauviolett, beim Kochen farblos, trübe.

Methylviolett. 5B. Dimethyl-Benzyl-Rosanilin.

$C_{20} H_{16} (C H_3)_2 (C_7 H_7) N_3$, HCl. *Meister, Lucius & Brüning*, Höchst a/M.

Grün, metallisch glänzende Stücke. Lösungsmittel H_2O, Lösung violett.

HCl	Blau, dann grün, dichroïtisch, roth t., beim Kochen blaugrün, überhaupt wie Methylviolett B.
HNO_3	Blau, grün, kleiner, blauer Niederschlag, übrigens wie Methylviolett B.
$H_2 Cr O_4$	Sofort dunkelvioletter Niederschlag, beim Kochen Zerstörung.
NaOH	Blauviolett, blauer Niederschlag, beim Kochen farblose Lösung.
NH_3	Heller werdend, trübe Flüssigkeit, Niederschlag lilablau, beim Kochen wieder violett, beim Erkalten farblos.
$Sn Cl_2$	Dunkelblauvioletter Niederschlag nach einiger Zeit.
$Fe_2 Cl_6$	Violettblau, dunkelblau, beim Kochen dunkelgrün, dann schmutzigblauvioletter Niederschlag.
NaSH	Heller, blauer Niederschlag, beim Kochen farblose Lösung.
$Am_2 S$	Grün, blauer Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
$Ca Cl_2 O_2$	Hellblaue trübe Flüssigkeit, beim Erwärmen weiss und trübe.
KCN	Heller werdend, blauviolett, beim Kochen farblos und trübe.

Methylanilinjodviolett von *Poirrier & Chappot.*

Grün, metallisch glänzende Stücke. Lösungsmittel H_2O, Lösung violett.

HCl	Grün, dichroïtisch, violett t. beim Kochen gelber — wie Methylviolett B.
HNO_3	Grün, mit concentrirter HNO_3 gelbgrün, Zerstörung mit gelber Farbe.
$H_2 Cr O_4$	Schmutzigroth, dunkelvioletter Niederschlag, beim Kochen rothe Lösung, nach und nach Zerstörung.
NaOH	Roth, beim Erwärmen dunkelvioletter Niederschlag, beim Kochen scheinbare Lösung und Entfärbung.
NH_3	Beim Kochen heller werdend.
$Sn Cl_2$	Blauvioletter Niederschlag, beim Kochen grünlichblau.
$Fe_2 Cl_6$	Stahlgrün, dichroïtisch roth t., beim Kochen Dichroïsmus verlierend, gelber werdend.
NaSH	Heller, blauvioletter Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.

Am_2S	Blauer Niederschlag, beim Kochen theilweise Lösung, röthliche Flüssigkeit.
$CaCl_2O_2$	Heller, lila, dann entfärbt.
KCN	Etwas blauer, blauvioletter Niederschlag, beim Kochen Entfärbung.

Benzylmethylrosanilin. $C_{20}H_{16}(CH_3)_2(C_7H_7)N_3$, HCl.

Metallisch glänzend. Lösungsmittel H_2O, Lösung violett.

HCl	Stahlblau.
HNO_3	Stahlgrün, dichroïtisch, roth t.
H_2CrO_4	Violetter Niederschlag, beim Kochen Lösung violettblau, dichroïtisch, roth t., Zerstörung.
NaOH	Rothvioletter Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
NH_3	Entfärbung.
$SnCl_2$	Blauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Blau, dichroïtisch, rothviolett t., beim Kochen rothgelb.
NaSH	Violettblau, Niederschlag ebenso, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
Am_2S	Blauviolett, rothviolett, dann blauvioletter Niederschlag, beim Kochen dunkler werdend.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung.
KCN	Blauviolett, Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.

Alexandra (bläulich).

Braungrünes Pulver. Lösungsmittel C_2H_5OH, Lösung rothviolett.

HCl	Blaugrün, beim Kochen dunkler, dichroïtisch, rothviolett, auf Zusatz von mehr HCl hellgrünblau.
HNO_3	Blaugrün, auf Zusatz von mehr HNO_3 gelb, beim Kochen röthlich, dann vollständige Entfärbung.
H_2CrO_4	Braunroth, schmutzigvioletter Niederschlag, beim Kochen Lösung und Zerstörung.
NaOH	Roth, nach und nach heller, beim Erwärmen Lösung und Entfärbung.
NH_3	Heller, beim Kochen ursprüngliche Färbung.
$SnCl_2$	Schmutziggrün, beim Kochen hellblau werdend, weisser Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Stahlblau, dichroïtisch; roth t., beim Kochen gelb.
NaSH	Wie NaOH.
Am_2S	Entfärbung, violetter Niederschlag, beim Kochen Lösung.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung.
KCN	Beim Kochen Entfärbung.

Primula. *Meister, Lucius & Brüning*, Höchst a/M.

Grünes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung roth mit einem schwachen Stich ins Violette.

HCl	Schmutziggrün, dichroïtisch; gelbroth t., beim Kochen röthliche Färbung.
HNO_3	Grünlichblau, dichroïtisch; gelbroth t., nach und nach heller und gelb; beim Kochen dunkelgelbroth.
H_2CrO_4	Dunkelvioletter Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung mit gelbrother Flüssigkeit.
$NaOH$	Roth, violettbrauner Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
NH_3	Mit der Zeit heller, lilaröthlicher Niederschlag.
$SnCl_2$	Hellblauvioletter Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Schmutzigrothvioletter Niederschlag, dichroïtisch; roth t., beim Kochen Entfärbung (gelb).
$NaSH$	Nach und nach Entfärbung, violetter Niederschlag.
Am_2S	Schmutzigvioletter Niederschlag, beim Kochen schwärzt sich der Niederschlag.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung.
KCN	Violetter Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.

Mauveïn von *Kestner* in Thann. $C_{27}H_{24}N_4$, HCl.

Mit Chlorkalk bereitet, grünmetallglänzende Blätter. Lösungsmittel H_2O, Lösung rothviolett.

HCl	Beim Erwärmen rothvioletter Niederschlag, beim Kochen Lösung und beim Erkalten sich wieder abscheidend.
HNO_3	Violettrother Niederschlag.
H_2CrO_4	Hochroth, braunrother Niederschlag, beim Kochen Lösung und beim Erkalten sich wieder abscheidend; Flüssigkeit gelbroth.
$NaOH$	Blauviolett, Niederschlag beim Kochen braun werdend.
NH_3	Roth, hellroth, violetter Niederschlag.
$SnCl_2$	Dunkelvioletter Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Hochroth, brauner Niederschlag, dann Entfärbung der Flüssigkeit.
$NaSH$	Rothvioletter Niederschlag, beim Kochen schmutzigviolettbraun.
Am_2S	Hochroth, rothbrauner Niederschlag.
$CaCl_2O_2$	Violetter Niederschlag, beim Erwärmen vollständige Entfärbung, Niederschlag gelbbraun.
KCN	Rothbrauner Niederschlag.

Mauveïn von *Kestner*. $C_{27}H_{24}N_4$, HCl.

Mit Kalium-Bichromat bereitet, grüne, wenig metallglänzende Stücke. Lösungsmittel H_2O, Lösung rothviolett.

HCl	Heller, dann rothvioletter Niederschlag, beim Kochen Lösung mit ursprünglicher Farbe, beim Stehen sich wieder abscheidend.
HNO_3	Nach und nach blauvioletter Niederschlag.
N_2CrO_4	Hochroth, violettbrauner Niederschlag, beim Kochen theilweise Lösung, rothe Färbung.
NaOH	Blau, dunkelblauvioletter Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
NH_3	Blauviolett, violettbrauner Niederschlag, beim Kochen Lösung heller werdend.
$SnCl_2$	Rothvioletter Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Roth, rothbrauner Niederschlag, beim Kochen Lösung, roth, beim Erkalten sich wieder abscheidend.
NaSH	Blauviolett, dunkelvioletter Niederschlag, beim Kochen theilweise Lösung und Entfärbung.
Am_2S	Roth, Niederschlag schmutzigviolett, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung, Niederschlag hellviolett, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
KCN	Rothvioletter Niederschlag, beim Kochen hellrothviolette Lösung.

In Wasser lösliches **Lichtblau** (supfine).

$C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$, $(SO_4H_2)_2$, SO_4Na_2. Von *Meister, Lucius & Brüning*, Höchst a/M.

Blauer Körper in Stücken. Lösungsmittel H_2O, Lösung blau.

HCl	Lebhaftere Färbung, blauer Niederschlag.
HNO_3	Lebhaftere Färbung, beim Kochen violettblauer Niederschlag, mit concentrirter HNO_3 schmutziggrüner Niederschlag.
H_2CrO_4	Schmutzigblaugrüne Färbung, blauer Niederschlag, der beim Kochen etwas dunkler wird.
NaOH	Violettblau, beim Erwärmen violett, roth, Entfärbung.
NH_3	Beim Kochen Entfärbung.
$SnCl_2$	Blauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Dunkelblauer Niederschlag.
NaSH	Heller, beim Kochen entfärbt, schwach gelbgrünlich.
Am_2S	Blaugrün, beim Kochen heller werdend, bis Entfärbung.
$CaCl_2O_2$	Schmutziggrün, dann Entfärbung (gelbbraun).
KCN	Beim Kochen Entfärbung.

In Alkohol lösliches **Lichtblau** (supfine). $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$, HCl. Von *Meister, Lucius & Brüning*, Höchst a/M.

Rothvioletter Körper. Lösungsmittel C_2H_5OH, Lösung intensiv blau.

HCl	Blauer Niederschlag.
HNO_3	Wie HCl.
H_2CrO_4	Sofort dunkler Niederschlag.
NaOH	Dunkelblauer Niederschlag, beim Kochen farblose Lösung.
NH_3	Wie NaOH.
$SnCl_2$	Hellblauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Dunkelblauer Niederschlag.
NaSH	Wie NaOH.
Am_2S	Blauer Niederschlag, beim Kochen Lösung u. Entfärbung.
$CaCl_2O_2$	Schmutzigblauer Niederschlag, beim Stehen bräunlich werdend.
KCN	Blauer Niederschlag, beim Kochen Lösung u. Entfärbung.

Alkaliblau. $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$, SO_4Na_2, oder $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_2(C_6H_4SO_3Na)N_3$. *Meister, Lucius & Brüning*, Höchst a/M.

Blaugraue Stücke. Lösungsmittel H_2O und einige Tropfen NaOH, Lösung hellblau.

HCl	Blaue Färbung, blauer Niederschlag.
HNO_3	Wie HCl, concentrirte HNO_3, beim Kochen dunkelgrüner Niederschlag.
H_2CrO_4	Wie concentrirte HNO_3.
NaOH	Röthliche Färbung.
NH_3	Heller, beim Erwärmen beinahe farblos.
$SnCl_2$	Blauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Dunkelblauer Niederschlag.
NaSH	Wie NaOH.
Am_2S	Hellgrün, beim Kochen etwas gelber werdend.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung, beim Kochen hellbrauner Niederschlag.
KCN	Beim Kochen vollständige Entfärbung.

Bleu BS. *Monnet & Comp.*, Genève.

Kupfermetallglanz. Lösungsmittel H_2O, Lösung blau.

HCl	Beim Kochen blauer Niederschlag, mit concentrirter HCl sofort.
HNO_3	Dunkelblauer Niederschlag.
H_2CrO_4	Wie HNO_3.
NaOH	Violettblau, beim Kochen roth, dann Entfärbung lila-röthlich.
NH_3	Hellblau, beim Erwärmen gänzliche Entfärbung.
$SnCl_2$	Hellblauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Dunkelblauer Niederschlag.

Na S H	Blauviolett, beim Kochen rothviolett, dann Entfärbung gelbgrünlich.
$Am_2 S$	Blaugrün, beim Kochen hellgrün, Entfärbung.
$Ca Cl_2 O_2$	Entfärbung (gelbbraun).
K C N	Beim Kochen heller werdend.

Bleu lumière. *Bindschädler* in Basel.

Blaue Stücke. Lösungsmittel H_2O, Lösung blau.

H Cl	Beim Kochen blauer Niederschlag.
$H N O_3$	Beim Kochen dunkelgrün, dunkler Niederschlag.
$H_2 Cr O_4$	Dunkler, blaugrün, beim Kochen dunkelgrün, dunkler Niederschlag.
Na O H	Violettblau, beim Kochen violettroth, Entfärbung (röthlich).
$N H_3$	Beim Kochen heller werdend, Entfärbung.
$Sn Cl_2$	Hellblauer Niederschlag.
$Fe_2 Cl_6$	Dunkler gefärbt, beim Kochen dunkelgrün, dunkler Niederschlag.
Na S H	Wie Na H O.
$Am_2 S$	Blaugrün, beim Kochen gelbgrün.
$Ca Cl_2 O_2$	Blaugrün, beim Kochen heller werdend bis entfärbt.
K C N	Beim Kochen heller werdend.

Diphenylaminblau. *Girard et de Laire.*

Mit $C_2 Cl_6$ dargestellt. Blaue Stücke. Lösungsmittel $C_2 H_5 O H$, Lösung blau.

H Cl	Beim Stehen nach und nach blauer Niederschlag.
$H N O_3$	Beim Kochen blauer Niederschlag.
$H_2 Cr O_4$	Grün, blauer Niederschlag.
Na O H	Dunkle Ausscheidung, Entfärbung in lila, beim Kochen Entfärbung vollständig.
$N H_3$	Entfärbung in blau, beim Kochen vollständig.
$Sn Cl_2$	Hellblauer Niederschlag.
$Fe_2 Cl_6$	Grün, beim Erwärmen dunkelblauer Niederschlag.
Na S H	Wie Na O H.
$Am_2 S$	Grün, kleiner blauer Niederschlag, beim Kochen Entfärbung.
$Ca Cl_2 O_2$	Sofortige Entfärbung, schmutziger Niederschlag.
K C N	Violett, schmutzigdunkelvioletter Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.

Diphenylaminblau. *Bindschädler & Busch* in Basel.

Kupfermetallglänzende Stücke. Lösungsmittel H_2O, Lösung blau.

H Cl	Blauer Niederschlag.

HNO_3	Blauer Niederschlag, beim Kochen Entfärbung (gelbgrünlich), beim Stehen schmutziggrüner Niederschlag.
H_2CrO_3	Grün, beim Stehen Entfärbung und schwarzblauer Niederschlag.
$NaOH$	Violettroth, beim Kochen Entfärbung.
NH_3	Hellblau, Entfärbung.
$SnCl_2$	Hellblauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Dunkelgrün, blauer Niederschlag.
$NaSH$	Hellblau, Entfärbung, beim Kochen schwach grünliche Färbung.
Am_2S	Hellgrün, beim Kochen Entfärbung (gelb).
$CaCl_2O_2$	Sofort Entfärbung (gelblich).
KCN	Beim Kochen farblos (bläulich).

Methyldiphenylaminblau.

Aus Methyldiphenylamin durch H_2SO_4 Reaction dargestellt. Sulfoverbindung. Blauer Körper in Stücken. Lösungsmittel C_2H_5OH, Lösung blau.

HCl	Beim Kochen etwas heller werdend, bei Anwendung concentrirter HCl Entfärbung vollständig.
HNO_3	Beim Kochen blauer Niederschlag, dann Lösung und Entfärbung.
H_2CrO_4	Grün, blauer Niederschlag, beim Kochen theilweise Lösung und Entfärbung.
$NaOH$	Blauer Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
NH_3	Nach und nach blauer Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
$SnCl_2$	Hellblauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Dunkelblauer Niederschlag.
$NaSH$	Wie $NaOH$.
Am_2S	Grün, dunkelblauer Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
$CaCl_2O_2$	Blauer Niederschlag, beim Erwärmen Lösung und Entfärbung.
KCN	Beim Erwärmen blauer Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.

Methyldiphenylaminblau. *J. R. Geigy* in Basel.

Kupfermetallglänzende Stücke. Lösungsmittel C_2H_5OH, Lösung blau.

HCl	Etwas heller werdend, blauer Niederschlag beim Kochen.
HNO_3	Blauer Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
H_2CrO_4	Grün, blauer Niederschlag.
$NaOH$	Dunkelblauer Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
NH_3	Blauer Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.

$SnCl_2$	Hellblauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Blaugrün, dunkelblauer Niederschlag.
NaSH	Wie NH_3.
Am_2S	Blaugrün, blauer Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
$CaCl_2O_2$	Blauer Niederschlag, beim Erwärmen farblose Lösung.
KCN	Blauer Niederschlag, beim Kochen farblose Lösung.

Chinolinblau.

$C_{30}H_{39}N_2J$ Lepidincyanin von *Ménier*, Paris, dunkelschwarzviolette Krystalle. $C_{28}H_{35}N_2J$ Chinolincyanin von *Müller*, Basel, schwach metallisch glänzende Krystalle. Lösungsmittel beider C_2H_5OH, Lösungen blau.

HCl	Entfärbung. } Auf Zusatz von NH_3 stellt sich die blaue Farbe wieder her.
HNO_3	Entfärbung. }
H_2CrO_4	Roth, grün, mit schwacher Fluorescenz in braun, dann Entfärbung.
NaOH	0.
NH_3	0.
$SnCl_2$	Entfärbung, weisse Trübung.
Fe_2Cl_6	Entfärbung.
NaSH	0.
Am_2S	Blauer Niederschlag, beim Kochen blaugrüne Lösung.
$CaCl_2O_2$	Hellblauer Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.
KCN	0.

Chinablau. Nr. 2. *Meister, Lucius & Brüning*, Höchst a/M.

Blaue, etwas kupfermetallglänzende Stücke. Lösungsmittel H_2O, Lösung blau.

HCl	Lebhaftere Färbung, nach einigem Stehen blauer Niederschlag.
HNO_3	Wie HCl, concentrirte HNO_3, olivenhellgrüner Niederschlag beim Kochen.
H_2CrO_4	Dunkelblauer Niederschlag, Lösung gelbgrün beim Kochen.
NaOH	Violett, beim Kochen Entfärbung (hellröthlich).
NH_3	Beim Kochen Entfärbung (bläulich).
$SnCl_2$	Hellblauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Blauer Niederschlag.
NaSH	Beim Kochen Entfärbung, Lösung schwach grünlich.
Am_2S	Blaugrün, beim Kochen Entfärbung.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung, zuerst grünlich, dann gelblich.
KCN	Beim Kochen heller werdend, wie NaHS.

Indulin. *Knosp*, Stuttgart.

Grauviolettes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung blauviolett.

HCl	Mehr blau, blaugrauer Niederschlag beim Stehen.
HNO_3	Blau, blaugrauer Niederschlag, beim Kochen schmutziger.
H_2CrO_4	Schmutziggrün, beim Kochen grauer Niederschlag, Flüssigkeit schmutzigbraungelb.
$NaOH$	Violett, hellrothviolett, beim Kochen unverändert.
NH_3	Wie $NaOH$.
$SnCl_2$	Blaugrauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Schmutzigblaugrauer Niederschlag, welcher beim Kochen schmutziger wird, Flüssigkeit gelbröthlich.
$NaSH$	Wie $NaOH$.
Am_2S	Sofort Entfärbung.
$CaCl_2O_2$	Rothbraun, nach und nach Entfärbung.
KCN	Wie $NaOH$, aber weniger röthlich.

Grünlichblau. *Meister, Lucius & Brüning*, Höchst a/M.

Violettblaues Pulver. Lösungsmittel C_2H_5OH, Lösung blau mit einem Stich ins Violette.

HCl	Rein blau, beim Kochen blauer Niederschlag.
HNO_3	Beim Kochen blauer Niederschlag.
H_2CrO_4	Dunkelblauer Niederschlag, beim Kochen etwas löslich.
$NaOH$	Violett, violetter Niederschlag, beim Kochen Lösung und schwach röthliche Färbung.
NH_3	Wie $NaOH$.
$SnCl_2$	Blauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Roth, grün, dann dunkelblauer Niederschlag.
$NaSH$	Wie $NaOH$.
Am_2S	Blaugrün, blauer Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung; Flüssigkeit schwach röthlich.
$CaCl_2O_2$	Blauer Niederschlag, beim Kochen hellbraun werdend.
KCN	Violettblau, beim Kochen Entfärbung.

Azulin. *Guinon*, Lyon.

Dunkelblaue Stücke. Lösungsmittel C_2H_5OH, Lösung blau.

HCl	Beim Kochen blauer Niederschlag.
HNO_3	Blauer Niederschlag, mit concentrirter HNO_3 Zerstörung.
H_2CrO_4	Grün, dann blauer Niederschlag.
$NaOH$	Nach und nach blauer Niederschlag, beim Kochen löslich unter Entfärbung (röthlich).
NH_3	Beim Kochen Entfärbung.
$SnCl_2$	Nach und nach hellblauer Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Grün, dunkelblauer Niederschlag.
$NaSH$	Beim Kochen Entfärbung; röthliche Flüssigkeit.

Am_2S	Grün, blauer Niederschlag, beim Kochen löslich unter Entfärbung.
$CaCl_2O_2$	Nach und nach Entfärbung.
KCN	Beim Kochen Entfärbung.

Jodgrün. $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$, $(CH_3J)_2$, H_2O.

Grünes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung fast rein blau.

HCl	Gelbgrün, beim Kochen etwas blauer werdend.
HNO_3	Gelbgrün, nach und nach heller werdend, beim Kochen wieder gelbgrün, dann plötzlich roth, beim Erkalten schwach röthlichgelb.
H_2CrO_4	Gelbgrün, beim Kochen Entfärbung.
NaOH	Hellgrün, Entfärbung.
NH_3	Entfärbung.
$SnCl_2$	Hellgrüner Niederschlag beim Kochen entstehend.
Fe_2Cl_6	Gelbgrün, beim Kochen goldgelb.
NaSH	Blaugrünlich, dann schnell Entfärbung.
Am_2S	Sofortige Entfärbung.
$CaCl_2O_2$	Wie Am_2S.
KCN	Nach und nach heller, hellbrauner Niederschlag.

Jodanilingrün. $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$, $(CH_3J)_2$, H_2O.

Grüne Paste mit Jod dargestellt. Lösungsmittel H_2O, Lösung blaugrün.

HCl	Gelbgrün, beim Kochen heller werdend, bei Zusatz von mehr HCl Entfärbung (gelb).
HNO_3	Hellgelbgrün, mit concentrirter HNO_3 sofort hellgelb.
H_2CrO_4	Dunkelgelbgrün, beim Kochen Entfärbung (gelbbraun).
NaOH	Heller, gelbgrünlich, dann hellröthlichgelb.
NH_3	Hellgrün, Entfärbung (gelb, etwas grünlicher als NaOH).
$SnCl_2$	Hellblaugrüner Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Entfärbung (gelbbraun).
NaSH	Sofortige Entfärbung (gelbbraun).
Am_2S	Wie NaSH.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung (gelb).
KCN	Entfärbung (gelb, hellbraungelb).

Methylanilingrün. *Bindschädler* in Basel.

Grün, metallglänzend. Lösungsmittel H_2O, Lösung blaugrün.

HCl	Satteres Grün, gelbgrün, beim Kochen hellblaugrün, auf Zusatz concentrirter HCl hellgelbgrün.
HNO_3	Gelbgrün, beim Kochen heller und etwas blauer werdend, mit concentrirter HNO_3 röthlichgelb, dann Zerstörung.
H_2CrO_4	Smaragdgrün, dann dunkelgrüner Niederschlag, bei Zusatz von mehr H_2CrO_4 Lösung und Zerstörung.

$NaOH$	Entfärbung.
NH_3	Entfärbung.
$SnCl_2$	Gelbgrünlich, dann Entfärbung.
Fe_2Cl_6	Grün, beim Kochen Zerstörung.
$NaHS$	Entfärbung.
Am_2S	Sofort Entfärbung, schwach gelber Niederschlag.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung.
KCN	Heller werdend; lilafarbiger Niederschlag. Beim Kochen Lösung und Entfärbung.

Aldehydgrün. Tanninlack. $C_{20}H_{27}N_3S_2O$.
Grünes Pulver. Lösungsmittel H_2O und einige Tropfen $C_2H_4O_2$, Lösung grün.

HCl	Entfärbung (gelblich), manchmal hellgelbgrüner Niederschlag.
HNO_3	Wie HCl.
H_2CrO_4	Gelbgrün, gelb.
$NaOH$	Entfärbung (gelb), grüner, dann röthlicher schwacher Niederschlag.
NH_3	Entfärbung, grünlicher schwacher Niederschlag.
$SnCl_2$	Hellgrüner Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Gelbgrün, beim Kochen gelb und brauner Niederschlag.
$NaSH$	Hellgrüner Niederschlag, der sofort wieder verschwindet unter Entfärbung.
Am_2S	Entfärbung (gelb).
$CaCl_2O_2$	Sofortige Entfärbung.
KCN	Hellgrün, beim Erwärmen Entfärbung.

Anilingelb. Monoamidoazobenzol. $C_{12}H_9(NH_2)N_2$.
Gelbbraune Krystalle. Lösungsmittel H_2O, Lösung gelb.

HCl	Gelber Niederschlag, farblose Lösung.
HNO_3	Wie HCl.
H_2CrO_4	Wie HCl.
$NaOH$	Orangefarbener Niederschlag, beim Kochen gelbe Lösung, beim Erkalten wieder Ausscheidung.
NH_3	0.
$SnCl_2$	Hellgelber Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Gelber Niederschlag.
$NaSH$	Etwas röther, mit der Zeit hell gelbroth.
Am_2S	Wie $NaSH$. Schwefel Abscheidung.
$CaCl_2O_2$	Kleiner gelber Niederschlag, Entfärbung.
KCN	Braungelb, manchmal orangefarbener Niederschlag.

Picrinsäure. Trinitrophenol. $C_6H_3(NO_2)_3O$.
Gelbe Krystalle. Lösungsmittel H_2O, Lösung gelb.

HCl	0.

HNO_3	0.
H_2CrO_4	0.
NaOH	Etwas gelber.
NH_3	0.
$SnCl_2$	0, beim Kochen schwach gelblich gefärbter Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Goldgelb gefärbter Niederschlag.
NaSH	Gelbroth, beim Kochen dunkelrothgelb, bei concentrirten Lösungen blutroth.
Am_2S	Wie NaSH.
$CaCl_2O_2$	0, manchmal weisse Trübung.
KCN	Gelbroth, bei concentrirten Lösungen blutroth.

Picraminsäure. Binitroamidophenol. $C_6H_3(NO_2)_2(NH_2)O$.
Dunkelbraune Krystallnadeln. Lösungsmittel H_2O, Lösung gelbbraun.

HCl	Entfärbung ins Hellgelbe.
HNO_3	Wie HCl.
H_2CrO_4	0.
NaOH	Gelbroth.
NH_3	Hellgelbroth.
$SnCl_2$	Gelb, hellgelber Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Schmutziggelb.
NaSH	Gelbroth, bei concentrirten Lösungen dunkelrothbraun.
Am_2S	Rothgelb.
$CaCl_2O_2$	Gelbroth, beim Kochen hellgelb, Trübung.
KCN	Wie NaSH.

Martiusgelb. Binitronaphtol. $C_{10}H_6(NO_2)_2O$.
Gelbe Krystalle. Lösungsmittel H_2O, Lösung gelb.

HCl	Hellgelber Niederschlag, Lösung hellgelblich.
HNO_3	Wie HCl.
H_2CrO_4	Gelber Niederschlag.
NaOH	Orangefarbener Niederschlag.
NH_3	0.
$SnCl_2$	Hellgelber Niederschlag, Lösung beinahe farblos.
Fe_2Cl_6	Gelber Niederschlag.
NaSH	Flüssigkeit rothgelb, bis roth werdend.
Am_2S	Wie NaSH.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung, oft gelber krystallischer Niederschlag.
KCN	Gelbrothe Flüssigkeit, kleiner gelbbrauner Niederschlag, bei concentrirten Lösungen dunkelrothe Färbung.

Victoriagelb. Dinitrokressolkalium. $C_7H_5(NO_2)_2OK$.
Rothe Krystalle, in H_2O löslich mit hochgelber Farbe.

HCl	Entfärbung, hellgelber krystallinischer Niederschlag.
HNO_3	Entfärbung, Niederschlag von hellgelben Nadeln.

H_2CrO_4	Gelber krystallinischer Niederschlag, beim Kochen Lösung, beim Erkalten sich wieder abscheidend.
$NaOH$	0, etwas rothgelber.
NH_3	0.
$SnCl_2$	Hellgelber krystallinischer Niederschlag.
$SnCl_4$	Hellgelber krystallinischer Niederschlag, sich sofort wieder lösend; Krystalle nur bei concentrirter Lösung.
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	Beim Kochen orangerother Niederschlag.
$FeCl_6$	Gelber Niederschlag.
$NaSH$	Nach und nach dunkelgelbroth.
Am_2S	Dunkelgelbroth, wie $NaSH$.
$CaCl_2O_2$	Beim Kochen Trübung, allmählich Entfärbung.
KCN	0, bei concentrirter Lösung dunkelrothe Färbung.
$Ca(OH)_2$	0.
$Al_2K_2(SO_4)_4$	Orangegelber krystallinischer Niederschlag.

Chrysolin, die Natronverbindung des benzylirten Fluoresceïns. Kantharidengrüne Masse, beim Zerreiben ein rothbraunes Pulver bildend. In Wasser mit rothbrauner, stark grün fluorescirender Farbe löslich.

HCl	Gelber flockiger Niederschlag, Verschwinden der Fluorescenz.
HNO_3	Wie HCl.
$NaOH$	0.
NH_3	0.
$SnCl_2$	Wie HCl.
Fe_2Cl_6	Brauner Niederschlag, Verschwinden der Fluorescenz.
$NaSH$	0.
Am_2S	0.

Tropaeolin. 0 0. Das Kalisalz der Phenylamidoazobenzolsulfonsäure. Gelber, blätteriger, in Wasser mit gelber Farbe löslicher Körper.

HCl	Schöne violette Färbung.
HNO	Wie HCl.
NH_3	0.
$SnCl_2$	Erst violett, dann Entfärbung.
$SnCl_4$	Erst violett, dann gelb werdend.
Fe_2Cl_6	Erst violett, dann schmutziggelber Niederschlag.
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	Erst violett, dann gelber Niederschlag.
$NaSH$	Gelber Niederschlag.
Am_2S	Gelber Niederschlag.
$Ca(OH)_2$	Gelber Niederschlag.

Chrysaminsäure. $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$.
Gelbes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung kirschroth.

HCl	Gelber Niederschlag, Entfärbung.

NO_3	Wie HCl.
H_2CrO_4	Wie HCl. Rothgelber Niederschlag.
NaOH	Rothgelb, manchmal auch gelbrother Niederschlag.
NH_3	Beim Erwärmen rothgelb.
$SnCl_2$	Violetter Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Gelbbrauner Niederschlag.
NaSH	Violettblau, beim Erwärmen blauer, Niederschlag blau.
Am_2S	Schmutziggrünblau.
$CaCl_2O_2$	Entfärbung mit hellröthlichem Niederschlag.
KCN	Rothbrauner Niederschlag.

Anilinorange.

Hellgelbbraunes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung gelbroth.

HCl	Gelb, dann hellgelber Niederschlag, beim Kochen Lösung mit hellgelber Farbe, beim Erkalten wieder Niederschlag.
HNO_3	Wie HCl.
H_2CrO_4	Gelb, gelber Niederschlag.
NaOH	Gelbroth, dunklere Nüance.
NH_3	Wie NaOH.
$SnCl_2$	Hellgelbbrauner Niederschlag und gleichfarbige Lösung.
Fe_2Cl_6	Gelbliche Lösung, Trübung, beim Kochen starker gelber Niederschlag.
NaSH	Dunkler gelbroth.
Am_2S	Dunkler rothgelb.
$CaCl_2O_2$	Zuerst 0, dann gelb, Entfärbung und Trübung.
KCN	Beim Kochen braunrothgelb.

Chrysoïdin. Diamidoazobenzolsalz. $C_{12}H_8(NH_2)_2N_2HCl$.

Schwarzgrüne, glänzende Krystalle, in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich.

HCl	Keine Veränderung.
HNO_3	Wie HCl.
NaOH	Gelbe Färbung (Niederschlag).
NH_3	Wie NaOH.
$SnCl_2$	Entfärbung.
$SnCl_4$	Keine Veränderung.
NaSH	Trübung, welche beim Erwärmen wieder verschwindet.
Am_2S	Gelbe Färbung.
$Ca(OH)_2$	Gelbe Färbung.
$CaCl_2O_2$	Trübung, beim Erhitzen verschwindend.

Phosphine. Chrysotoluidinsalz? $C_{21}H_{21}N_3$, HCl?

Orangerothes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung orange.

HCl	Etwas gelber werdend beim Kochen.
HNO_3	Wie HCl.

H_2CrO_4	Schmutziggelbröthlicher Niederschlag, beim Kochen Lösung mit ursprünglicher Färbung, beim Erkalten Niederschlag sich wieder ausscheidend.
$NaOH$	Gelber Niederschlag, beim Kochen schwach gelb gefärbte Lösung; Niederschlag geschmolzen.
NH_3	Wie NaOH.
$SnCl_2$	Orangefarbener Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Intensiver, zuweilen orangerother Niederschlag.
$NaSH$	Wie NaOH.
Am_2S	Goldgelber Niederschlag, beim Kochen schwach gelb gefärbte Lösung.
$CaCl_2O_2$	Gelbbrauner oder hellorangefarbiger Niederschlag.
KCN	Gelber Niederschlag, beim Kochen schwach gelb gefärbte Lösung.

Palatine Orange. *R. Knosp*, Stuttgart.

Orangebraunes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung orangegelb.

HCl	Schwefelgelber Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung.	Beim Stehen wieder gelbe Trübung.
HNO_3	Wie HCl.	
H_2CrO_4	Wie HCl.	
$NaOH$	Dunklere Färbung, nach und nach orange Niederschlag, beim Kochen löslich.	
NH_3	Nach einiger Zeit wie NaOH.	
$SnCl_2$	Gelb, hellgelber Niederschlag.	
Fe_2Cl_6	Gelb, gelbbrauner, heller Niederschlag.	
$NaSH$	Rothgelb, dunklere Färbung.	
Am_2S	Wie NaSH.	
$CaCl_2O_2$	Trübung, beim Erwärmen gelber Niederschlag.	
KCN	Wie NaSH.	

Bismarckbraun.

Schwarzgrünes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung gelbbraun.

HCl	0, etwas gelber.
HNO_3	0, manchmal geringer bräunlicher Niederschlag.
H_2CrO_4	Braungelber Niederschlag, beim Kochen dunkler werdend, zuletzt zerstört.
$NaOH$	Gelb, orangefarbener Niederschlag, beim Kochen gelbe Lösung, beim Erkalten Trübung.
NH_3	Wie NaOH.
$SnCl_2$	Schwach gelbbräunlich gefärbter Niederschlag mit viel $SnCl_2$.
Fe_2Cl_6	Beim Kochen dunkel werdend, schmutzighellbraungelber Niederschlag.

$NaSH$	Gelb, Niederschlag hellgelbbräunlich.
Am_2S	Wie NaSH.
$CaCl_2O_2$	Hellgelbbrauner Niederschlag, später Entfärbung.
KCN	Wie NaSH.

Havannahbraun.

Rothbraunviolettes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung gelbbraun.

HCl	Gelb.
HNO_3	Gelb.
H_2CrO_4	Beim Kochen gelbroth, bräunlich, geringer Niederschlag.
$NaOH$	Gelber Niederschlag, beim Kochen Lösung, beim Erkalten Trübung; Flüssigkeit schwach gefärbt.
NH_3	Wie NaOH.
$SnCl_2$	Gelb, beim Kochen weisser Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Rothgelb, zuweilen gelbbrauner Niederschlag.
$NaSH$	Gelber Niederschlag, beim Kochen theilweise Lösung, hellgelb.
Am_2S	Nach dem Kochen nach und nach schmutziggrünlicher Niederschlag, Flüssigkeit dito.
$CaCl_2O_2$	Gelber Niederschlag, beim Kochen braungelb und heller.
KCN	Gelbbräunlicher Niederschlag, beim Kochen gelbe Lösung.

Vesuvin.

Schwarzbraunes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung gelbbraun.

HCl	Etwas gelber werdend.
HNO_3	Wie HCl, manchmal geringer Niederschlag.
H_2CrO_4	Wie HCl, beim Stehen nach und nach brauner Niederschlag, beim Kochen wird er zerstört.
$NaOH$	Hellgelbbräunlicher Niederschlag; Flüssigkeit dito.
NH_3	Wie NaOH.
$SnCl_2$	Gelb, Entfärbung, weissgelblicher Niederschlag beim Kochen.
Fe_2Cl_6	Nach und nach brauner Niederschlag.
$NaSH$	Wie NaOH.
Am_2S	Gelb, kleiner dunkelbrauner Niederschlag.
$CaCl_2O_2$	Gelb, beim Kochen Entfärbung.
KCN	Flüssigkeit heller, hellgelbbräunlicher Niederschlag, beim Kochen sich lösend und beim Erkalten sich wieder abscheidend.

Lösliches Braun.

Schwarzbraunes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung rothbraun.

HCl	0	bei längerem Stehen Trübung.
HNO_3	0	bei längerem Stehen Trübung.

H_2CrO_4	Brauner Niederschlag.
$NaOH$	Gelbbrauner Niederschlag, beim Kochen Lösung hellgelb.
NH_3	Wie NaOH.
$SnCl_2$	Schmutzigweisser Niederschlag.
Fe_2Cl_6	Schwarzbrauner Niederschlag.
$NaSH$	Wie NaOH.
Am_2S	Brauner Niederschlag.
$CaCl_2O_2$	Hellgelbbrauner Niederschlag.
KCN	Heller werdend.

Brun soluble. *L. Durand & Huguenin.*

Braunes Pulver. Lösungsmittel H_2O, Lösung rothbraun.

HCl	Beim Stehen hellbräunlicher Niederschlag, wie HNO_3.
HNO_3	Rothbrauner Niederschlag, beim Kochen scheinbare Lösung, beim Erkalten sich wieder abscheidend.
H_2CrO_4	Rothbrauner Niederschlag, beim Kochen braun werdend.
$NaOH$	Hellbrauner Niederschlag, beim Kochen theilweise Lösung, röthlichgelbe Flüssigkeit.
NH_3	Wie NaOH.
$SnCl_2$	Hellbrauner Niederschlag mit viel $SnCl_2$-Lösung hellbräunlich.
Fe_2Cl_6	Brauner Niederschlag.
$NaSH$	Wie NaOH.
Am_2S	Wie NaOH.
$CaCl_2O_2$	Hellgelbbrauner Niederschlag, beim Kochen theilweise Lösung und Entfärbung.
KCN.	Wie NaOH.

Phenizienne. (Phenylbraun.) Triamidoazobenzol $C_{12}H_7(NH_2).N_2$.

Gelbbraunes Pulver. Lösungsmittel C_2H_5HO, Lösung gelbbraun.

HCl	Gelb, nach und nach gelbbrauner Niederschlag.
HNO_3	Beim Erwärmen gelbbrauner Niederschlag.
H_2CrO_4	Wie HNO_3.
$NaOH$	Lebhaftere und dunklere Färbung.
NH_3	Wie NaOH.
$SnCl_2$	Hellgelbbrauner Niederschlag, Flüssigkeit heller.
Fe_2Cl_6	Beim Erwärmen dunkelgelbbrauner Niederschlag.
$NaSH$	Wie NaOH.
Am_2S	Wie NaOH.
$CaCl_2O_2$	Wird heller, beim Kochen gelb, hellgelbbrauner Niederschlag, welcher sich nicht verändert.
KCN	Wie NaOH. Dunkler, mehr ins rothe ziehend.

C. Untersuchung der auf Zeugen befestigten Farben.

§ 98. Die Mannigfaltigkeit des Verhaltens der Farben, welche auf die Zeugfasern befestigt vorkommen, ist so gross, dass eine tabellarische Zusammenstellung, welche Alles, was bei Beurtheilung einer solchen Farbe zu beachten ist, enthielte, man darf sagen, eine Unmöglichkeit ist. Wer eine solche Prüfung vorzunehmen hat, wird sich in vielen Fällen zuerst die Frage zu stellen haben: welches ist die Natur der Faser, worauf die Farbe sitzt, da aus chemischen wie ökonomischen Ursachen einzelne Farben, die auf einer Art Faser vorkommen, selten oder gar nie sich auf der andern finden. In zweifelhaften Fällen wäre zuerst zu erforschen, woraus die Fasern, welche gefärbt oder bedruckt sind, bestehen; darüber giebt das Cap. XXXIII. die nöthigen Anweisungen.

Bei dem Einäschern des Zeugs, d. h. dem Verbrennen auf einem Platinbleche, bis nur Unverbrennbares zurückbleibt, ein Versuch der namentlich bestimmt ist, die Natur des Beizmittels zu erfahren, hat man zunächst auf das Verhalten der Wolle und Seide zum Unterschied von Leinen oder Baumwolle zu achten; letztere geben eine viel lockere, die Fädenform erkennen lassende Asche als erstere.

In der unten folgenden Tabelle bedarf nur die Spalte, welche das Verhalten des Zeugs beim Verbrennen angiebt, nähere Erläuterung. Zuerst ergiebt sich bei nur einiger Uebung bald aus dem blossen Ansehen, ob das verbrannte Zeugstück Beize enthält oder nicht. Im erstern Falle ist die Asche voluminöser und schwerer, oft bleibt eine Art Gerippe, das die Fäden deutlich erkennen lässt, während die Asche ungebeizter Fasern sehr wenig beträgt, leicht, locker ist, und oft zu einem kaum bemerkbaren Fleck auf dem Platinbleche zusammenschmilzt, der gewöhnlich hinreicht, um nach dem Befeuchten mit Wasser auf einem Streifen gelben Curcumapapiers eine rothbraune Färbung zu bewirken. Die mineralischen Bestandtheile, welche erst zum Zweck des Färbens auf die Faser gebracht wurden und im Aschenrückstande bleiben, sind:

1) Alaunerde, 2) Eisenoxyd, 3) Zinnoxyd; diese am häufigsten — ferner 4) Bleioxyd, 5) Kupferoxyd, 6) Chromoxyd, 7) Manganoxyd. Zuweilen finden sich zwei dieser Körper gleichzeitig, auch Kalkerde von Kreidebädern, Chlorkalkpassagen u. s. w. und Kieselsäure von Wasserglaslösungen kann an den Fasern haften.

Man kann den Aschenrückstand auf Thonerde und auf Eisenoxyd prüfen nach Cap. III. Neben dem Eisenoxyd wird Thonerde angedeutet, wenn die Asche nicht tiefrothbraun, sondern mehr gelblich gefärbt ist.

Ueber die Scheidung von Thonerde und Eisenoxyd, die Erkennung

des Zinnoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd; Chromoxyd, Arsen, Mangan und Kalkerde ist ebenfalls in Cap. III. die Anweisung gegeben.

Das Einlegen in die Flüssigkeiten die als Reagentien dienen, geschieht entweder auf Uhrgläsern, oder die Zeug- oder Garnproben werden auf weisses mehrfach zusammengelegtes Fliesspapier gelegt und stark mit der Flüssigkeit benetzt, zieht die Flüssigkeit etwas von der Farbe aus, so erkennt man dies sehr leicht an der Färbung der Unterlage.

Von grosser, häufig entscheidender Wichtigkeit ist der Umstand, ob die Farbe durch Färbung oder Druck befestigt worden, und in letzterm Falle, welches die neben ihr vorkommenden Farben sind, weil, was jedem Praktiker hinlänglich bekannt ist, das Vorkommen einer Farbe oft das gleichzeitige einer andern ausschliesst. Bei Einäscherungsversuchen mit bedruckten Stoffen sind die zu untersuchenden Stellen herauszuschneiden, und jede Beimengung anders gefärbten Zeugs zu vermeiden.

Erkennungsmittel der auf Zeugen durch Färben oder Druck befestigten Farben.

I. Blaue Farben.

Name des Farbstoffes	Verbrennen der gefärbten Faser auf Platinblech	Einlegen in verdünnte Salzsäure	Einlegen in Natronlauge	Einlegen in Chlorkalklösung	Einlegen in Chamäleonlösung, Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure	Besondere Bemerkungen
Küpenblau. Bei Druck s. g. Fayenceblau.	Wenig Asche, ungefärbt, zuweilen kalkhaltig. Die von Fayenceblau kann auch Eisenoxyd enthalten.	Unverändert.	Unverändert.	Langsam gebleicht.	Ziemlich bald entfärbt.	Kommt auf Wolle, Baumwolle und Leinwand, nicht auf Seide vor. Salpetersäure macht einen gelben Fleck. Wird in einem Porzellanschälchen die Küpenblau gefärbte Faser mit einem Uhrglas bedeckt und ganz langsam über einer möglichst kleinen Spiritusflamme erwärmt, so sieht man bald violette am Uhrglas sich mit blauer Farbe verdichtende, den eigenthümlichen Indigogeruch zeigende Dämpfe.
Indigcarmin. (Indigschwefelsaures Alkali, Sächsisch Blau.)	Wenig Asche, weiss, zuweilen zinnhaltig.	Es wird etwas Farbe ausgezogen.	Zieht etwas Farbe aus; grünlich die Lösung u. zuweilen d. Rand d. Zeugprobe.	Langsam gebleicht.	Hält sich wenig besser als Küpenblau.	Auf allen Fasern. Die Schwefelsäure lässt sich nach Behandlung mit Salpetersäure in der Flüssigkeit ohne Schwierigkeit nachweisen. Indigo ist daraus nicht sublimirbar. Wird mit Zinnchlorür und Salzsäure befeuchtet grün bis gelb. Küpenblau widersteht etwas besser.
Berlinerblau. (Chemischbl., Louisenblau, Bleu de France, Bl. de Dole, Bl. Napoleon, Königsblau.)	Asche: Eisenhaltig, röthlich.	Unverändert.	Langs. gelb. Die Lösung m. Salzs. übersättigt u. mit einig. Tropfen Eisenchlorid versetzt wird blau.	Unverändert.	Schmutzig grün.	Auf Seide, Wolle, Baumwolle, wenig echt gegen Seifen, im Lichte blasser werdend. Echt gegen Säuren. Wird durch Zinnchlorür u. Salzsäure nicht verändert.

Blau aus Campecheholz. Holzblau.	Der Rückstand weiss, seltner graulich. Die Asche enthält Thonerde, seltner neben Thonerde etwas Kupferoxyd.	Wird roth, die Flüssigkeit ebenfalls.	Etwas dunkler, reinblau.	Entfärbung.	Helle Nüancen werden gelb, dunkle braun.	Ist für sich trübe, dunkel und wenig echt, kommt aber vielfach neben Indigblau auf Wolle und Baumwolle vor. Sitzt es oben auf, so wird es von Salzsäure weggenommen, das Indigoblau zurücklassend.
Anilinblau.	Geringe Asche, ohne Spur einer Beizbase.	Unverändert.	Dunkle Nüancen rasch violett; helle fleischfarben.	Zerstört die Farbe allmählich, auf Baumwolle schneller als auf Wolle und Seide.	Wird langsam entfärbt.	Kommt gefärbt auf Baumwolle u. Leinwand seltner vor, gedruckt dagegen häufig. Salpetersäure färbt zuerst dunkel grünblau, dann wird die benetzte Stelle braungelb. Wird von dem Gemische von Zinnchlorür mit Salzsäure wenig verändert, zuweilen grünlich, in Wasser aber stellt sich die Farbe wieder her, ebenso verhält es sich gegen starke Salzsäure.
Azulin.	Wie Anilinblau.	Unverändert.	Schön violett.	Wird langsam entfärbt.	Hält sich ziemlich gut.	Wie Anilinblau.
Ultramarin.	Asche blau.	Entfärbt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.	Unverändert.	—	—	Nur Druckfarbe. Wird meist mit Eiweiss befestigt, beim Einäschern liefern daher auch Baumwollstoffe die beim Verbrennen stickstoffhaltiger Körper auftretenden Producte. (Horngeruch, Ammoniakreaction etc.)

II. Gelbe Farben.

Namen des Farbstoffes	Verbrennen der gefärbten Faser auf Platinblech	Kochen in Seifenwasser von $^1/_2$ Proc. Seifegehalt	Einlegen in verdünnte Salpetersäure	Ausziehen unter Erwärmung mit einer Mischung von 100 C. Salpetersäure v. 1,5 sp. G., 6 Vol. Wasser u. 40 Vol. Weingeist. Zusatz einiger Tropfen Bleiessig	Einlegen in Aetzammoniak	Besondere Eigenthümlichkeiten
Quercitron (und Flavin).	Asche enthält Thonerde.	Das Wasser färbt sich ohne der Farbe viel zu schaden.	Bräunlich werdend.	Der saure Auszug gelb. Der Niederschlag voluminös blassgelb.	Erscheint feucht bräunlich, nach dem Trocknen wenig verändert.	Das Verhalten dieser drei Farbmaterialien ist deswegen so ähnlich, weil auch die chemische Beschaffenheit der Pigmente sehr ähnlich ist. Das Beerengelb kommt, nur beim Zeugdrucke nicht fürs Färben vor. Es dient mit Alaunerdebeize für gelb, mit Zinnbeize für orange, welches nicht sehr echt ist. Wird der mit verdünnter Salpetersäure und Weingeist gewonnene Auszug verdampft, dann concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, so tritt (mehr bei Wolle als Baumwolle) Röthung ein. (Rufimorinsäure?)
Gelbbeeren. (Persische Beeren, Avignonkörner.)	Ebenfalls, oder wenn der Ton mehr orange, Zinnoxyd.	Verhält sich ebenso.	Ebenfalls.	Ganz ähnlich.	Verändert den Ton wenig, löst etwas auf.	
Gelbholz. (Morus tinctoria und Fisetholz.)	Enthält Thonerde.	Beinahe entfärbt.	Ebenfalls.	Ganz ähnlich.	Wird orangefarben, die Flüssigkeit färbt sich.	
Wau. (Reseda luteola.)	Ebenfalls, selten Zinn daneben.	Wenig verändert.	Wenig verändert.	Ganz ähnlich.	Wenig verändert.	Dient für jede Art Faser.
Berberitzwurzel. (Erbselenholz, bois d'épine vinette.)	Keine Beizbase.	Wenig verändert.	Braunroth, die Flüssigkeit ebenfalls.	Kein deutlicher Niederschlag.	Nicht stark verändert.	Nur in der Seide- und Maroquinfärberei gebraucht.

Curcuma.	Gewöhnlich keine Beizbase.	Stark gebräunt durch Säuren hergestellt.	Wenig verändert.	Niederschlag compact orangebraun.	Braunroth.	Sehr selten für sich gebraucht, in der Regel mit anderen gelben Pigmenten.
Orleans.	Keine Beizbase.	Dunkler.	Zuerst rothbraun, dann grünlichgelb, zuletzt gebleicht.	Kein deutlicher Niederschlag.	Wenig verändert.	Ist nicht rein gelb, stets mehr orange.
Pikrinsäure.	Keine Beizbase.	Gelb ausgezogen.	Wenig Veränderung.	Kein Niederschlag.	Klar gelb. Etwas ausgezogen.	Färbt nur auf Seide und Wolle, kommt gewöhnlich nur auf ersterer vor. Eine Lösung von Cyankalium färbt es rothbraun, nicht zu verwechseln mit der Wirkung der Alkalien auf Curcuma.
Chromgelb und **Chromorange.**	Blei nachweisbar.	Mehr orange werdend.	Entfärbt.	Anfangs wenig verändert, nach und nach zerstört.	Wird theilweise ausgezogen und orangegelb.	—
Nanking. (Rostgelb.)	Asche rothbraun, enthält Eisenoxyd.	Eher lebhafter, sonst wenig Veränderung.	Bald zerstört.	Zerstört: Lösung, enthält Eisen.	Unverändert.	Salzsäure zuerst, dann Blutlaugensalz dazu gebracht färben es blau.
Opermentgelb.	Rauch, d. nach schwefl. Säure u. Knoblauch riecht.	Wenig verändert.	Wenig verändert.	Wenig verändert.	Wird grösstentheils gelöst.	Wenig im Gebrauch.

III. Rothe Farben.

Namen des Farbstoffes	Verbrennen auf Platinblech	Kochen in Seifelösung von 1/2 Proc. Seifegehalt	Befeuchten mit starker Sodalösung	Einlegen in Aetzammoniak	Befeuchten mit Citronensaft	Befeuchten mit einer Lösung von gleichen Theilen Zinnsalz, starker Salzsäure und Wasser	Bemerkungen
Cochenille. (Amaranth, Ponceau carmoisin, je nach der Beize); ähnlich demselben ist das »Lac-dye« auf Wolle.	Asche, welche Alaunerde, oder Zinnoxyd, oder beide Basen enthält.	Die Farbe leidet wenig, die Flüssigkeit färbt sich etwas lila.	Die Flüssigkeit färbt sich etw., ohne dass die Farbe d. Fasern stark leidet.	Es wird etwas Farbe ausgezogen, die Flüssigkeit violett.	Gelblich, durch Ammoniak die Farb. nicht vollständig herstellb.	Es wird wenig Farbe ausgezogen, die Faser wird gelb.	Auf Seide, Wolle und Baumwolle.
Fernambukroth. (Aetzroth, Lima.)	Asche in der Regel Alaunerde haltend.	Die Farbe verliert, die Flüssigkeit wird bläulichroth.	Die Färbung der Flüssigkeit tritt sehr bald ein, die Faser bleibt roth.	Es wird d. Farbe sehr stark ausgezogen. Die Baumwolle wird fast entfärbt.	Gelbroth, Ammoniak stellt die Farbe wieder her.	Es wird viel Farbe gelblich ausgezogen.	Auf Seide u. Baumwolle, selten auf Wolle. Die Farbe ist gegen Seife unecht.
Krapproth. (Türkischr. auf Baumw., d. Krapp- od. Garancineroth der sog. Weissboden, das Krapproth auf Wolle. Alizarinroth.	Asche Alaunerde haltend.	Die Farbe wird etwas lebhafter.	Es wird wenig ausgezogen u. die Farbe bleibt fast unverändert.	Auf Wolle und Seide etwas bräunl. Türkischroth u. das Roth d. Weissb. wenig veränd.	Unverändert.	Fast unverändert, nur wenig Farbe ausgezogen.	Widersteht sämmtlichen Reagentien besser als die andern Rothe.
Safflorroth. (Safflorcarmin.)	Asche enthält keine Beizbase.	Bald gänzlich entfärbt.	Die Faser wird fleischfarben, erhält einen deutlich gelblichen Ton.	Die Fasern u. die Flüssigkeit werd. gelbroth	Hält sich gut.	Schön strohgelb.	Nicht auf Wolle, meist auf Seide, etwas auch auf Baumwolle.
Murexid.	Die Faser enthält etwas Bleioxyd od. Quecksilber. (Im Röhrchen zu erhitzen.)	Hält sich ziemlich gut.	Wird lila, es wird wenig Farbe ausgezogen.	Hält sich ziemlich.	Bleicht bald.	Wird bald grau.	Kam viel auf Baumwolle gefärbt und gedruckt, auf Wolle mehr nur gedruckt vor. Ist jetzt selten.
Fuchsin.	Keine Beizbase, oder arsenigsaure Thonerde.	Wird bald heller, es tritt bei Wolle bald Entfärbung ein.	Hält sich ziemlich unverändert.	Wird blass rosaroth bis farblos. Beim Verdunsten des Ammoniaks auf d. herausgenommenen Faser stellt sich die Farbe her.	Hält sich ziemlich gut.	Wird langsam entfärbt, an Stellen, die nur weniger von dem Reagens getroffen sind, geht d. Entfärbung Bläuung voran.	Auf Wolle und Seide.

IV. Grüne Farben.

Die Asche enthält weder Eisen noch Blei.	Die Asche enthält Blei u. kein Eisen.	Die Asche enthält Eisen, kein Blei.	Die Asche enthält Eisen und Blei.
Es sind hierher zu rechnen: 1. Indigblau und Pflanzengelb. 2. Holzblau und Pflanzengelb. 3. Chinagrün. 4. Anilingrün. 5. Anilinblau mit Pikrinsäure oder Pflanzengelb 6. Schwedisch Grün (arsenigsaures Kupferoxyd). 7. Chromoxyd (*Guignet's* Grün). 1ᵃ. **Indigküpenblau** kann erkannt werden durch Erhitzen des Musters in einem Porzellanschälchen, wobei Indigo sich verflüchtigt. Siehe blaue Farben. 1ᵇ. **Indigcarmin** zeigt dies Verhalten nicht. Beide werden durch Benetzen mit Zinnchlorür und Salzsäure gelbgrün. Auch verdünnte Salpetersäure zerstört beide, Gelb, obwohl gewöhnlich etwas verändert, zurücklassend. Die Asche beider enthält Alaunerde von der Beize für das Gelb. 2. **Holzblau** und **Pflanzengelb.** Salzsäure färbt die Muster rothgelb, die Flüssigkeit wird weingelb, durch Zusatz von Alkali aber wieder grün oder blau. Die Asche enthält Alaunerde. ——— Es ist kaum ein Mittel vorhanden, um in der Gemeinschaft mit der blauen Farbe die Art des Pflanzengelbs zu bestimmen. 3. **Chinagrün.** (Lo-Kao.) Keine Beizbase in der Asche, zuweilen etwas Kalk; bleibt durch Säure und Alkali bei nicht zu grosser Concentration derselben unverändert. Kommt bei uns nur auf Seide (jetzt auch da selten) vor. 4. **Anilingrün.** Keine Beizbase in der Asche, wird mit concentrirter Salzsäure befeuchtet bald gelb, selbst farblos, die Farbe wird durch Verdünnen mit vielem Wasser ziemlich hergestellt. 5. **Anilinblau** mit **Pflanzengelb** oder **Pikrinsäure.** Das Blau hält sich gegen Zinnchlorür und Salzsäure. Die Combination kommt selten vor. 6. **Schwedisch Grün** (arsenigsaures Kupferoxyd). Mit Soda geschmolzen liefert es vor der innern Löthrohrflamme Flimmer von metallischem Kupfer. In offener Glasröhre erhitzt Anflug von arseniger Säure und Geruch nach Knoblauch. 7. **Chromoxyd** (*Guignet's* Grün). Asche grün. Mit etwas Salpeter zusammengeschmolzen giebt sie eine lösliche gelbe Masse, die mit etwas Essigsäure und Bleizuckerlösung versetzt einen gelben Niederschlag liefert. Ist nur Druckfarbe.	8. **Chromgelb u. Indigblau.** Durch Einlegen in verdünnte Aetznatronlauge wird das Muster mehr blau u. die Lösung enthält etwas chromsaures Kali, Chlorkalk lässt das Gelb zurück, das Blau zerstörend. Die Asche schmilzt zur gelbbraunen spröden Perle, die mit Soda gemengt u. geschmolzen Bleikügelchen zurücklässt.	9. **Berlinerblau und Pflanzengelb.** Durch Einlegen in Aetznatronlauge wird das Muster braungelb, wird der Flüssigkeit etwas Salzsäure, dann Eisenchlorid zugesetzt, so erfolgt ein blauer oder blaugrüner Niederschlag.	10. **Berlinerblau** und **Chromgelb.** Das Chromgelb ist wie in 8. vor dem Löthrohre nachzuweisen durch Darstellung des Blei's im metallischen Zustande. Die Chromsäure ist an Natron gebunden, die Schlacke giebt in Wasser gelöst mit Essigsäure u. Bleizuckerlösung versetzt einen gelben Niederschlag.

V. Violette Farben.

Namen der Farbe	Befeuchten mit concentrirter Salzsäure	Befeuchten mit einer Mischung gleicher Theile Zinnchlorür, conc. Salzs. u. Wasser	Einlegen in Ammoniaklösung	Einlegen in Lösung von Soda oder Potasche	Bemerkungen.
Anilinviolett nach *Perkins* (mit Chromsäure dargestellt).	Wird blau. In Wasser geworfen stellt sich die ursprüngliche Farbe fast gänzlich wieder her.	Fast unverändert.	Bleibt unverändert, wird wenig ausgezogen.	Wird blauer.	Keine Beizbase in der Asche bei Wolle und Seide. Bei Baumwolle zuweilen Alaunerde.
Anilinviolett, sog. Parme. Aus Fuchsin mit Anilin gewonnen.	Wird grünlich, die Flüssigkeit etwas röthlich. In Wasser geworfen tritt die ursprüngliche Farbe auf.	Wirkt wie Salzsäure.	Ebenso.	Unverändert.	Ebenso.
Anilinviolett, sog. Dahlia, ähnlich wie Parme gewonnen.	Wird grünlich, die Flüssigkeit röthet sich etwas. In Wasser geworfen stellt sich die Farbe her.	Wirkt wie Salzsäure.	Ebenso.	Unverändert.	Ebenso.
Anilinviolett, *Hoffmann*'sches, mit Aethyliodür gewonnen.	Wird gelb. Zuweilen tritt vorher grün auf. Die Farbe stellt sich aber ebenfalls her, wenn das Zeugstück in Wasser geworfen wird.	Wirkt wie Salzsäure.	Ebenso.	Unverändert.	Ebenso.
Krappviolett.	Wird braunroth. Wasser stellt die Farbe nicht her.	Wird etwas rothbraun. Die Flüssigkeit zieht sehr wenig Farbe aus.	Ebenso.	Etwas violetter, es wird nichts von der Farbe ausgezogen.	Asche enthält Eisen, kommt kaum anders als auf Baumwolle vor.

Alkannaviolett.	Zieht mehr ins lila, es wird sehr wenig ausgezogen von der Farbe.	Leidet wenig, wird um weniges mehr ins rothviolette nüancirt.	Ebenso.	Wenig verändert, von der Farbe wird nichts ausgezogen.	Auf Seide auf Baumwolle keine Beizbase oder Alaunerde in der Asche.
Orseilleviolett.	Wird heller, mehr ziegelroth, vid. Bemerkungen.	Wird bald ganz gebleicht.	Wird blauviolett.	In gewöhnlicher Temperatur zieht sich die Farbe ins Bläuliche. Erhitzt färbt sich die Lösung auch violettblau.	Keine Beizbase. Auf Wolle, Seide und Baumwolle findet sich oft ins blaue oder rothbraune nüancirt durch Indigblau oder Cochenille. Diese ändern gewöhnlich nicht viel an der Reaction.
Blauholzviolett.	Wird roth, und es wird viel Farbstoff ausgezogen, die Lösung ist roth.	Zieht viel Farbe rothviolett aus.	Zieht die Farbe blauviolett aus, so stark wie die saur. Lösungen.	Aehnlich wie Ammoniak.	Die Asche enthält Zinnoxyd.

VI. Braune Farben.

Namen der Farbe	Befeuchten mit starker Salzsäure	Befeuchten mit einer Lösung von gleichen Theilen Zinnchlorür, Wasser und starker Salzsäure	Einäschern auf Platinblech	Bemerkungen
Krappbraun.	Wird roth bis orange. Ammoniak stellt die Farbe wieder her.	Verhält sich ähnlich wie Salzsäure.	Die Asche enthält Eisenoxyd und Thonerde.	Nur auf Baumwolle und Leinwand.
Catechubraun. (Catechu und chromsaures Kali.)	Hält sich ziemlich gut, wenn nicht andere Farbmateriale gleichzeitig angewandt wurden, wird nur wenig heller.	Aehnlich wie Salzsäure.	Asche graugrünlich. Mit Borax gemischt vor dem Löthrohre ein grünes Glas gebend.	Selten ist diese Farbe nur aus Catechu und Passiren durch Lösung von chromsaurem Kali gemacht. Es kommen Blauholz, Indigcarmin, Orseille, Curcuma zum Nüanciren häufig daneben in Anwendung. Diese erschweren die Erkennung, indess ist der Chromoxydgehalt der Asche und eine gewisse Beständigkeit gegen Säure (da doch das eigentliche Chrombraun bleibt) charakteristisch.

Braune Farben.

Namen der Farbe	Befeuchten mit starker Salzsäure	Befeuchten mit einer Lösung von gleichen Theilen Zinnchlorür, Wasser und starker Salzsäure	Einäschern auf Platinblech	Bemerkungen
Holzbraun (falschbraun). Blauholz und Rothholz.	Wird mit violetter Farbe ausgezogen.	Wird violett ausgezogen.	Asche enthält Alaunerde, zuweilen daneben Eisenoxyd.	Es kommen neben diesen beiden Hölzern noch andere für Braun in Anwendung, dann sind die Reactionen weniger sicher.
Manganbister.	Anfangs wenig verändert, wird langsam unter Chlorentwickelung gebleicht.	Sehr schnell zerstört. Es entsteht ein ganz weisser Fleck.	Die Asche enthält Mangan. Die Boraxperle wird davon violett in der oxydirenden Flamme.	Ist nicht mehr häufig. Die Farbe ist echt. Kommt zuweilen neben Indigoküpe vor, um das Blau recht dunkel zu machen.
Braun aus Blau, Gelb und Roth auf Wolle.		—	—	—
a) Unterlage von **Indigo,**	Wird nicht verändert, wenigstens bleibt das Blau ziemlich stehen.	Wird grünlich.		
b) Unterlage von **Berlinerblau.**	Wird nicht verändert, wenigstens bleibt das Blau ziemlich stehen.	Nicht viel verändert, das Blau bleibt ziemlich stehen.	Asche enthält Alaunerde u. bei Berlinerblau Unterfärbung auch Eisenoxyd.	Ist oft ziemlich schwierig zu erkennen, da vielerlei Dinge zusammen vorkommen.

VII. Schwarze und graue Farben.

Namen der Farbe	Verbrennen auf Platinblech	Einlegen in Salzsäure	Eintauchen in eine Mischung aus gleichen Theilen Zinnchlorür, Wasser und starker Salzsäure	Bemerkungen
Blauholzschwarz. (Eisenbeize.)	Asche enthält Eisenoxyd.	Kirschroth ausgezogen.	Violett, es wird viel Farbe ausgezogen.	—
Schwarz und **Grau** mit Gerbsäuren und Eisenbeizen. (Gallusschwarz.)	Asche enthält Eisenoxyd.	Weisse Flecke, durch Ammoniak rostfarbig werdend.	Aehnlich wirkend wie Salzsäure.	—
Chromschwarz. Blauholz und chromsaures Kali.	Die Asche enthält Chromoxyd.	Wird röthlich.	Violett, und wird ziemlich viel Farbe ausgezogen.	—
Krappschwarz oder Garancineschwarz.	Asche enthält Eisenoxyd und Thonerde.	Wird rothgelb, mit Ammoniak herstellbar.	Aehnlich wie Salzsäure.	Nur auf Druckartikeln.
Schwarz mit Unterlage von Küpenblau.	Asche enthält etwas Eisen.	Blau werdend.	Blaugrün werdend.	Ist das auf Wolle vorkommende echte Schwarz. Man hat sich zu bemühen, das Galläpfel- oder Blauholzschwarz mit Säuren wegzunehmen. Das Küpenblau lässt sich dann nach der Tabelle der blauen Farben erkennen.
Anilinschwarz.	Wenig Asche.	Nach einiger Zeit tritt eine grünliche Nüancirung ein.	Wird schnell grün bis graugrün. In Wasser stellt sich die schwarze Farbe nicht her, wohl aber in Ammoniak.	Kommt meist nur als Druckfarbe vor. Durch abwechselndes Eintauchen des Stoffes in Schwefelsäure von 1,061 spec. Gew., der etwas Chamäleonlösung zugefügt, und Oxalsäurelösung verschwindet die Farbe vollständig.
Kohlegrau.	Wenig Asche.	Unverändert.	Unverändert.	Nur als Druckfarbe mit Albumin.

Nach *Stein* lassen sich die blauen, gelben, rothen, grünen und violetten Farbstoffe nach dem in folgenden Tabellen angegebenen Gange qualitativ nachweisen.

I. Blaue Farben.

I. Man erwärmt mit 80 Proc. Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure.				
A. Der Stoff wird roth, ebenso die Flüssigkeit.	B. Der Stoff bleibt blau, die Flüssigkeit färbt sich blau.			
Holzblau.	Anilinblau. Sächsischblau.		Küpenblau. Cyaneisenblau.	
Beim Kochen mit Chromlösung wird der Stoff braun bis schwarz. Mit Thonerdelösung gekocht entsteht eine blaurothe Flüssigkeit.	**II. Man bringt einen Tropfen englische Schwefelsäure auf den Stoff.**		Man erwärmt mit Sodalösung.	
	Die Farbe wird braungelb bis braunroth.	Die Farbe verändert sich nicht.	Die Farbe bleibt unverändert.	Sie wird beinahe entfärbt, gelb oder braun.
	Anilinblau.	Sächsischblau.	Küpenblau.	Cyaneisenblau.
	Wird der Stoff mit Alkohol oder Essigsäure gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit blau. Mit Kupferchloridlösung wird der Stoff nicht entfärbt. Mit Thonerdelösung gekocht erhält man eine ungefärbte Flüssigkeit. Ist sie blau gefärbt, so hat man es mit einem gemischten Blau von Indigcarmin und Anilinblau zu thun.		Der Stoff bleibt mit Schwefelammonium erwärmt oder mit Schwefelsäure betupft unverändert. Mit Thonerdelösung gekocht, erhält man eine farblose Flüssigkeit: Küpenblau. Ist im letzteren Falle die Flüssigkeit gefärbt, so ist Sächsischblau aufgesetzt. Man kocht mit salzsaurem Alkohol: die Flüssigkeit bleibt ungefärbt bei reinem Küpenblau, sie ist blau gefärbt bei Gegenwart von Sächsischblau oder Anilinblau, oder roth gefärbt bei Gegenwart von Holzblau. Man kocht den Stoff 1—2 Minuten lang, blaue Flüssigkeit: Anilinblau. War Cyaneisenblau durch Sodalösung angezeigt, so versetzt man die Lösung mit Eisenchlorid und Salzsäure, wodurch ein Niederschlag von Berlinerblau entstehen muss. Wird der Stoff durch Sodalösung braun gefärbt und geht die braune Farbe durch salzsaure Ferrocyankaliumlösung in blau über, so war Eisenbeize angewendet worden.	

II. Gelbe Farben.

I. Man erwärmt mit Weingeist oder Wasser und einigen Tropfen neutralem Eisenchlorid.

- **A. Die Farbe des Stoffes bleibt ganz oder nahezu unverändert.**
  1) Orlean. 2) Curcuma. 3) Anilingelb. 4) Pikrinsäure. 5) Naphtalingelb.

  II. Man bringt einen Tropfen englische Schwefelsäure auf den Stoff.

  - **Es entsteht ein blauer oder grüner Fleck:** Orlean.
    Die Reaction tritt schärfer hervor, wenn man den Orlean von dem Stoff durch Alkohol abzieht, zur Trockne verdampft und nun mit Schwefelsäure prüft. Man erfährt dabei, ob der Orlean nur zum Schönen gebraucht ist, und kann der Stoff dann weiter auf die Grundfarbe geprüft werden.
  - **Der Fleck wird sogleich oder nach einiger Zeit braun, rothbraun, roth:** Curcuma, Anilingelb oder Phosphingelb (Amidodiphenylimid) Pikrinsäure, Naphtalingelb (Dinitronaphtol).

    III. Man übergiesse mit salzsaurem Alkohol und setze Borsäure zu.

    - **Die Flüssigkeit färbt sich intensiv rosa:** Curcuma.
      Der Stoff hat die Farbe der Flüssigkeit. Durch Zusatz eines gleichen Volumen Wasser werden beide bis zu schwach röthlich entfärbt. Durch Schwefelammonium wird der Stoff bei gewöhnlicher Temperatur braunroth gefärbt.
    - **Die Flüssigkeit färbt sich blass rosa:** Anilingelb.
      Der Stoff nimmt eine violette Farbe an. Die Flüssigkeit wird intensiver rosa der Stoff carmoisin. Wässerige Phosphorsäure färbt sich mit dem Stoffe roth, unter starker Entfärbung des letzteren.
    - **Die Flüssigkeit bleibt unverändert:** Pikrinsäure. | Naphtalingelb.

      IV. Man erwärme mit ammoniakalischer Kupferlösung und wasche aus.

      Die Farbe des Stoffes wird
      - blaugrün: Pikrinsäure.
      - olivengrün: Naphtalingelb.

- **B. Die Farbe des Stoffes wird mehr oder weniger dunkel (gelbgrün, olivengrün, braun, tintenartig).**
  6) Krappgelb. 7) Gelbholz. 8) Fisetholz. 9) Wau. 10) Quercitron. 11) Flavin. 12) Rhamnusbeeren.

  V. Man koche mit schwefelsaurer Thonerde und mische ein gleiches Volumen Wasser zu.

  - **Die Füssigkeit ist roth mit grünem Reflex:** Krappgelb.
  - **Die Flüssigkeit ist mehr oder weniger deutlich gelb**
    - **mit blaugrünem Reflex:** Gelbholz.
      Die Fluorescenz tritt beim Erwärmen deutlicher hervor, verschwindet aber ganz oder theilweise durch freie Säure u. Alkalien. Dieselbe tritt auch auf, wenn der Stoff mit saurem schwefligsaurem Natron gekocht und hierauf ein Tropfen Thonerdelösung zugesetzt wird.
    - **ohne Reflex:** Fisetholz, Wau, Quercitron, Flavin, Rhamnusbeeren.

      VI. Man erwärmt mit Baryt oder Kalkwasser.

      - **Der Stoff färbt sich roth:** Fisetholz.
        Beim Erwärmen des Stoffes mit salzsaurem Alkohol wird derselbe, sowie die Flüssigkeit roth gefärbt.
      - **Die Farbe des Stoffes wird nur etwas dunkler:** Wau, Quercitron, Flavin, Rhamnusbeeren.

        VII. Man koche mit Essigsäurehydrat.

        Die Flüssigkeit zeigt nach der Abkühlung:
        - **einen deutlich grünen Reflex:** Engl. Flavin.
          (Hauptsächlich aus Quercetin bestehend.) Die Flüssigkeit ist deutlich rein goldgelb gefärbt. Die Farbe des Zeuges ist lebhaft und sehr rein.
        - **keinen oder nur schwachen Reflex:** Wau, Quercitron, Rhamnusbeeren.

          VIII. Man koche mit Bleiessig.

          - **Die Farbe des Stoffes ist kaum verändert:** Wau.
            In essigsaurer Lösung entsteht durch Thonerdelösung keine Fluorescenz.
          - **Die Farbe des Stoffes ist orangebraun:** Quercitron, Rhamnusbeeren.
            Die Farbe des Zeuges ist weniger rein als wie beim Flavin, besonders bei Alaunbeize. Essigsäure wird beim Kochen nur wenig gefärbt. Die Fluorescenz verschwindet beim Kochen oder beim Verdünnen mit Wasser.

III. Rothe Farben.

<table>
<tr><td>I. Man erwärme mit Schwefelammonium.</td><td colspan="10">II. Man koche mit schwefelsaurer Thonerde.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Der Stoff färbt sich mehr oder weniger blau bis grünlich.</td><td rowspan="2">Die Flüssigkeit färbt sich roth mit goldgrünem Reflex.</td><td colspan="9">Die Flüssigkeit färbt sich roth ohne Reflex und wird durch Zumischen eines gleichen Volumen saurer schwefligsaurer Natronlösung:</td></tr>
<tr><td colspan="5">gebleicht.</td><td colspan="4">nicht gebleicht.</td></tr>
<tr><td>1) Aloëfarbe.</td><td>2) Krappfarben.</td><td colspan="5">3) Fernambuk. 4) Santel. 5) Anilinroth, 6) Corallin. 7) Saflor.</td><td colspan="4">8) Cochenille. 9) Lacdye. 10) Kermes. 11) Orseille.</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="11">Das Eosin und Methyleosin, welche in der Tabelle nicht aufgeführt sind, werden leicht auf folgende Weise erkannt. Erwärmt man gelinde mit Natriumamalgam und Wasser, so findet Entfärbung statt durch Bildung von Fluorescin. Setzt man alsdann einen Tropfen Chamäleonlösung hinzu, so entsteht durch Oxydation Fluorescëin, wodurch die Flüssigkeit im auffallenden Lichte undurchsichtig grün wird. Nach Wagner wird das Eosin und Methyleosin durch Collodium sofort entfärbt, während die Anilinfarben Magdalaroth, Alizarin das Collodium dauernd roth färben.</td><td colspan="5">III. Kochen mit 80 Proc. Alkohol.</td><td colspan="4">VI. Kochen mit 80 Proc. Alkohol.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Die Flüssigkeit färbt sich deutlich</td><td colspan="3" rowspan="2">Die Flüssigkeit färbt sich nicht oder nur unmerklich.</td><td rowspan="2">Derselbe färbt sich deutlich roth.</td><td colspan="3" rowspan="2">Derselbe färbt sich nicht oder doch nur unmerklich.</td></tr>
<tr><td>blauroth.</td><td>gelbroth.</td></tr>
<tr><td>Anilinroth.</td><td>Santelholz.</td><td colspan="3">Fernambuk. Corallin. Saflor.</td><td>Orseille.</td><td colspan="3">Cochenille. Lacdye. Kermes.</td></tr>
<tr><td rowspan="7">Durch Kalkwasser langsam entfärbt. Schwefelammonium desgleichen. Beim Auswaschen mit Wasser und etwas Salzsäure wieder roth. Concentrirte Salzsäure färbt gelb. Essigsäure färbt sich damit.</td><td rowspan="7">Durch Kalkwasser beim Erwärmen braun. Verdünnte Schwefelsäure, Essigsäure und concentrirte Salzsäure färben sich damit in der Wärme roth. Die Farbe des Stoffes erscheint im ersteren Falle lebhafter, im zweiten stark entfärbt, im dritten mit einem Stich ins blaue.</td><td colspan="3">IV. Erwärmen mit Kalkwasser.</td><td rowspan="7">Durch Eisenchlorid wird der Stoff nicht dunkler, sondern lichter gefärbt mit gelbem Schein. Durch Schwefelammonium entfärbt. Beim sofortigen Auswaschen färbt sich der Stoff wieder mehr oder weniger violett.</td><td colspan="3">VII. Erwärmen mit Barytwasser.</td></tr>
<tr><td>Keine Färbung des Stoffes.</td><td colspan="2">Rothfärbung desselben.</td><td>Dasselbe färbt sich nicht.</td><td colspan="2">Es färbt sich.</td></tr>
<tr><td>Saflor.</td><td colspan="2">Fernambuk. Corallin.</td><td>Lacdye.</td><td colspan="2">Cochenille. Kermes.</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Der Stoff selbst wird gelb und durch Essigsäure wieder roth, durch Schwefelammonium gebleicht.</td><td colspan="2">V. Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure.</td><td rowspan="4">Mit Bleiessig gekocht und 5 Minuten stehen gelassen, wird die Farbe so dunkel, dass sie schwarz erscheint. Die Flüssigkeit selbst bleibt ungefärbt.</td><td colspan="2">VIII. Erwärmen mit Kalkwasser.</td></tr>
<tr><td>Orangerothe Färbung.</td><td>Gelbfärbung unter merklicher Entfärbung.</td><td>Der Stoff wird braunroth.</td><td>Er färbt sich violett.</td></tr>
<tr><td>Fernambuk.</td><td>Corallin.</td><td>Kermes.</td><td>Cochenille.</td></tr>
<tr><td>Die Färbung des Stoffes mit schwefelsaurer Thonerde beim Kochen ist gelbroth, durch Phosphorsäure stark entfärbt und gelb.</td><td>Von Alkohol nicht abgezogen. Kalkwasser färbt sich dunkelrosa. Essigsäurehydrat wird gelblich gefärbt unter Entfärbung des Stoffes. Durch Kupferchlorid Entfärbung unter Graufärbung.</td><td>Eisenchlorid färbt das Zeug rothbraun. Bleiessig ponceau.</td><td>Mit Bleiessig gekocht, färbt sich der Stoff in der Regel dunkelviolett, die Flüssigkeit selbst blauroth. Letzteres ist auch der Fall, wenn der Cochenille ein gelber Farbstoff zugesetzt war, wodurch die Färbung derjenigen mit Lacdye fast gleicht.</td></tr>
</table>

IV. Grüne Farben.

a) Anilingrün oft Pikrinsäure oder Anilingelb enthaltend.
b) Carmingrün enthält ausser Indigcarmin, Pikrinsäure, Gelbholz, Wau und Curcuma (Pikringrün, Gelbholzgrün, Waugrün, Curcumagrün.)
c) Küpengrün: Besteht aus Küpenblau allein, oder aus diesem und Indigcarmin und in der Regel nur mit Gelbholz.

I. Man koche mit einer mässig concentrirten Lösung von Cyankalium.

A. Das Grün wird bräunlich, braun, braungelb oder gelb.

1) Anilingrün. 2) Carmingrün.

II. Man mische die Flüssigkeit von I. sofort mit dem doppelten Volumen Wasser und setze so viel schwefelsaure Thonerde zu, dass ein reichlicher Niederschlag entsteht, der abfiltrirt und ausgewaschen wird.

- Das Filtrat ist gelb oder röthlich.
  - **Anilingrün.**
  - Der Stoff wird durch Schwefelammonium sofort entfärbt. Durch Essigsäure mit blaugrüner Farbe abgezogen. Mit verdünnter Salzsäure wird der Stoff gebleicht.
- *a*) Das Filtrat ist blau.
  - **Carmingrün.**
  - *b*) Der Niederschlag von II. ist nach dem Auswaschen:
    - farblos.
      - **Carminpikringrün.**
      - Man zerstört durch Chlorwasser oder Chlorkalklösung das Indigblau, wäscht aus und prüft mit Cyankalium oder Schwefelammonium auf Pikrinsäure.
    - gelb gefärbt.
      - **Carminpflanzengrün.**
      - **III. Lösen des gelben Niederschlages in Wasser und wenig Schwefelsäure und Filtriren.**
        - Filtrat fluorescirt grün.
          - Gelbholz.
        - Filtrat fluorescirt nicht.
          - Wau. Curcuma.
          - **IV. Eine frische Probe wird mit Weingeist erwärmt, Borsäure und Salzsäure zugesetzt.**
          - Die Flüssigkeit färbt sich:
            - rosa: Curcuma.
            - nicht: Wau.
              - Der Niederschlag II. wird in zwei Theile getheilt, der eine in verdünnter Schwefelsäure, der andere in verdünnter Essigsäure gelöst. Zeigen beide Lösungen keine Fluorescenz, so ist auf Waugelb (oder Quercitron) zu schliessen. Fluorescirt die essigsaure Lösung, so deutet dieses auf Flavin oder Rhamnusfarbstoff.

B. Das Grün geht in braungrün oder gelbgrün über oder wird kaum verändert.

3) Küpengrün. 4) Küpencarmingrün.

V. Man verfährt wie in II.

- Das Filtrat ist farblos, der Niederschlag gelb.
  - Reines Küpengrün.
- *a*) Das Filtrat ist blau gefärbt.
  - Küpencarmingrün.
  - *b*) der Niederschlag ist
    - ungefärbt: Carminpikringrün.
    - gelbgefärbt: Carminpflanzengrün.
      - Weitere Behandlung wie III.

V. Violette Farben.

<table>
<tr><th colspan="8">I. Man erwärmt mit Schwefelammonium.</th></tr>
<tr><td colspan="2">Der Stoff wird entfärbt.</td><td colspan="2">Er wird braunroth.</td><td>Er wird olivenbraun.</td><td colspan="3">Er wird nicht merklich verändert.</td></tr>
<tr><td colspan="2">1) Wasserlösliches Anilinviolett.
2) Carmin. Fuchsin.</td><td colspan="2">3) Perkins' Violett.
4) Hofmann's Violett.</td><td>5) Alkanaroth.</td><td colspan="3">6) Orseilleviolett. 7) Küpenorseilleviolett. 8) Holzviolett. 9) Küpenviolett. 10) Küpenholzviolett. 11) Krappviolett.</td></tr>
<tr><td colspan="2">II. Kochen mit Alkohol.
Derselbe färbt sich</td><td colspan="2">III. Uebergiessen mit kalter verdünnter Salzsäure.</td><td rowspan="9">Löslich in salzsaurem Alkohol. Der Abdampfungsrückstand ist in Chloroform, Essigsäurehydrat, Benzol, Schwefelkohlenstoff löslich, unter Rücklassung eines blauen Körpers. In Schwefelsäure löst sich der Abdampfungsrückstand mit violetter Farbe, durch Barytwasser wird er indigblau gefärbt.</td><td colspan="3">IV. Kochen mit 80 Proc. Alkohol.
Dieser färbt sich</td></tr>
<tr><td>violett.</td><td>roth.</td><td colspan="2">Die Flüssigkeit färbt sich</td><td>rosa oder braungelb und wird durch Ammoniak violett.</td><td colspan="2">nicht merklich.</td></tr>
<tr><td>Wasserlösliches Anilinviolett.</td><td>Carmin. Fuchsin.</td><td>gelblich, der Stoff vorübergehend grünlich.</td><td>bläulichroth. Die Farbe des Stoffes wenig verändert.</td><td>Orseilleviolett. Küpenorseilleviolett.</td><td colspan="2">Küpenviolett. Holzviolett. Küpenholzviolett. Krappviolett.</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td>Hofmann's Violett.</td><td>Perkins' Violett.</td><td>V. Erwärmen mit Chloroform.</td><td colspan="2">VI. Erwärmen mit verdünnter Salzsäure.
Diese färbt sich</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td>Derselbe färbt sich bläulich.</td><td>roth.</td><td>nicht oder unmerklich.</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td>Küpenorseilleviolett.</td><td>Holzviolett. Küpenholzviolett.</td><td rowspan="4">Krappviolett. Mit schwefelsaurer Thonerde erwärmt, erhält man eine blutrothe Flüssigkeit. Die Probe wird nach dem Auswaschen durch Schwefelammonium schwarz und durch Ferridcyankalium und verdünnte Salzsäure unrein blau gefärbt.</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>VII. Erwärmen mit Chloroform.</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>Dieses färbt sich bläulich.</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>Küpenholzviolett.</td></tr>
</table>

D. Werthbestimmung der Farbstoffe des Handels und der zu ihrer Darstellung dienenden Rohmaterialien.

§ 99. Das Material, dessen sich der Färber und Zeugdrucker bedient, ist in der Regel nicht der reine Farbstoff, sondern eine rohe Drogue oder Extract einer solchen, die beide aus einem Gemenge sehr verschiedenartiger Substanzen bestehen können. Nur wenige Ausnahmen finden statt, wie z. B. Pikrinsäure, Ultramarin, welches Producte chemischer Fabrication und nicht Educte sind. Wenn auch in der Regel der Werth einer rohen oder für die Zwecke des Färbens zubereiteten Farbedrogue vom Gehalte an reinem Farbstoffe abhängt, so gewährt dennoch die Kenntniss des Farbstoffgehaltes nicht ein ganz trugloses Urtheil in allen Fällen. Dies deswegen nicht, weil neben dem reinen Farbstoffe noch andere Bestandtheile der Farbwaare bei deren Verwendung ins Gewicht fallen, sei es, dass diese natürlich darin vorkommen oder beigemischt worden sind, mögen sie vortheilhafte oder nachtheilige Wirkungen haben. Sind solche Substanzen in der Drogue enthalten, die trübend auf deren Effecte in der Praxis einwirken, so kann ein höherer Gehalt an reinem Farbstoffe ein ganz illusorischer Vorzug einer Farbmaterialsorte vor einer andern farbstoffärmern sein.

Wohl mag es daher rationell sein, den Gehalt an reinem Farbstoffe zu bestimmen, von unbedingt praktischem Werthe ist aber diese Methode keineswegs. Das Ausziehen, Reinigen und Wägen des färbenden Princips ist überdies in den meisten Fällen eine schwierige, sehr zeitraubende Arbeit, die schon darum nicht entsprechen kann. Es sind darum an die Stelle dieses Verfahrens Vereinfachungen getreten, welchen natürlich die Mängel der vollkommneren Methode, von welchen soeben gesprochen wurde, ankleben, die aber zudem in den meisten Fällen noch andere Täuschungen einschliessen.

Die Methoden zerfallen in zwei Richtungen.

1) Man begnügt sich mit der Darstellung und Gewichtsbestimmung des unvollkommen gereinigten Pigments in Substanz.

2) Man schliesst auf dessen Menge aus der Intensität der Färbung ihrer Lösungen, oder dem Maasse anderer Reactionen. Es sind hier zu nennen:

a) die Prüfungen mit dem Colorimeter;

b) die Hervorbringung wägbarer Niederschläge durch Fällungsmittel (Darstellung und Gewichtsbestimmung von Lacken, oder Notirung der Menge des Fällungsmittels),

c) die Zerstörung des Pigments durch titrirte Flüssigkeiten und die Schlussfolgerung, dass der Farbstoffgehalt proportional der verbrauchten Normalflüssigkeit sei.

Es wird von der sub 1) erwähnten Methode unten weiter die Rede

sein; begreiflich ist, dass sie sehr schwankende Resultate geben muss, da bei der Gewichtsbestimmung Alles mitgewogen wird, was das nämliche Verhalten gegen das Extractionsmittel zeigt.

Das Verfahren 2, *a* kann deshalb zu groben Täuschungen Veranlassung geben, dass die Nüance des wässerigen, weingeistigen, alkalischen, sauern u. s. w. Auszüge zweier Farbedroguen, wovon die eine als normale genommen wird, zuweilen verschieden ausfällt und eine Vergleichung des Grades der Färbung dann schwer fällt, weil man es mit verschiedenen Färbungen zu thun hat. Die Normalflüssigkeiten verändern sich zuweilen mit der Zeit so, dass zu jedem Versuche eine neue gemacht werden muss. Endlich will man gefunden haben, die Abnahme der Farbenintensität stehe bei einzelnen Lösungen nicht in directem Verhältnisse mit der Farbstoffverminderung. Im folgenden Paragraph wird diese Methode und die dazu erforderlichen Instrumente näher besprochen werden.

Das Verfahren 2, *b* ist nur in wenigen Fällen vorgeschlagen worden; bei der bekannten sehr ungleichartigen Zusammensetzung der Farblacke kann es auf grosse Genauigkeit nicht Anspruch machen.

Stein schlägt zur Ausfällung des Farbstoffes Thonerde vor; selbstverständlich können nur solche Materialien untersucht werden, deren Farbstoff sich mit der Thonerde verbindet und in denen keine Nichtfarbstoffe in irgend erheblicher Menge vorhanden sind, die mit der Thonerde eine unlösliche Verbindung eingehen, oder die Fällung der Thonerde durch Ammoniak verhindern. Man bedarf einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde oder Alaun, besser noch von Chloraluminium, deren Gehalt an Thonerde bekannt ist. (Man bestimmt letztere durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak und Sammeln des Niederschlages auf einem bei 110° getrockneten und gewogenen Filter; man wäscht vollständig aus, trocknet bei 110° und wägt. Hierauf glüht man und wägt wieder. Man erfährt so den Gehalt an Thonerdehydrat und an wasserfreier Thonerde.)

Man wägt ungefähr 0,1—1,5 Grm. des zu untersuchenden Materials ab, extrahirt in der Regel mit kochendem Wasser unter Zusatz von kohlensaurem Ammon (nöthigenfalls mit einem anderen Lösungsmittel), wiederholt das Auskochen bis das Filtrat nicht mehr oder kaum merklich gefärbt ist. Hierauf setzt man eine abgemessene Menge der Thonerdelösung (nöthigenfalls noch so viel kohlensaures Ammoniak, dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt) hinzu, erwärmt mässig, bis der Niederschlag sich von der Flüssigkeit gesondert hat, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht vollständig aus, trocknet bei 110° und wägt. Subtrahirt man vom erhaltenen Gewichte das des Filters und des in der verbrauchten Thonerdelösung enthaltenen Thonerdehydrats, so erhält man das Gewicht des Farbstoffs. Zur Controle kann man den Niederschlag noch einäschern, und nach Abzug der früher bestimmten Menge des Hydratwassers die Menge des Farbstoffes aus dem Verluste

berechnen. Wie leicht ersichtlich ist diese Methode nur von beschränkter Anwendung; da sie jedoch ziemlich einfach ist, und für jede Art von Materialien vergleichbare Resultate liefert, kann sie in gewissen Fällen doch zweckmässig prakticirt werden.

Das Verfahren 2, *c* hat seine grösste Schwäche in dem Umstande, dass die Zerstörungsmittel, welche gewöhnlich in titrirten Flüssigkeiten von stark oxydirenden Eigenschaften, wie Chlorkalk, chromsaures Kali, Chamäleon, Kaliumeisencyanid u. s. w. bestehen, auch auf andere in der zu prüfenden Lösung befindliche — und wohl nie fehlende — organische Materien einwirken, dass also um so mehr von der Normalflüssigkeit gebraucht wird, jemehr die der Prüfung unterworfene Pigmentlösung derartige Beimengungen enthält. Einzelne Fälle giebt es, in welchen dieser Fehler ohne grossen Belang ist. Es ist darum von keiner der bisher betrachteten Methoden ein den rechten Einblick in die Natur und den Werth der fraglichen Farbwaare gewährendes Resultat zu erwarten.

Directere Anzeigen, die dem Praktiker unmittelbar vor Augen legen was er wissen will, liefert das sogenannte »Probefärben«. Diese Methode läuft darauf hinaus, abgesehen von allen chemischen Fragen und deren Ergründungsversuchen, die Leistungsfähigkeit der Waare im Gewerbe festzustellen. Sie ist die ins Kleine übersetzte Praxis, und dies Verfahren wird sich deshalb nach den Forderungen der Praxis zu modificiren haben, so dass z. B. eine nur in der Wollefärberei dienende Drogue auch auf Wolle und mit den dem Wollefärber eignen Verfahrungsarten geprüft wird. Es wird in § 101 dasjenige, was Allgemeines über dies Verfahren zu berichten ist, angegeben werden. Bei den andern Methoden, mit Ausnahme der colorimetrischen noch, kann das, was zu sagen ist, am leichtesten an den speciellen Fall angeknüpft werden.

§ 100. **Colorimetrische Methoden.** Es sind verschiedene Constructionen für die Instrumente, mittels deren man die Tiefe einer Farbstofflösung messen kann, in Vorschlag gekommen. Man nennt diese Instrumente allgemein Colorimeter. Sämmtliche Colorimeter lassen nur einen vergleichungsweisen Schluss zu, d. h. es muss eine andere Lösung von bekanntem Gehalte, eine Normallösung zur Seite stehen, auf die man die Stärke der Färbung der in Frage stehenden Lösung zurückführt. Das Messen der Farbentiefe kann auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden.

1) Man verdünnt ein bekanntes Volumen der zu prüfenden Farbeflüssigkeit mit einem abmessbaren Volumen von Wasser, oder, je nach der Natur derselben, von Weingeist, so lange, bis die Stärke der Färbung derjenigen der Normallösung ganz gleich ist.

2) Man verändert die Dicke der Schicht der in Frage stehenden Lösung, durch welche man hindurchsieht, so lange, bis deren Färbung ganz gleich erscheint mit der der Normalflüssigkeit.

Das Colorimeter von *Houton-Labillardière* ist sehr einfach. Es besteht aus zwei Glasröhren, jede 15 Mm. weit und etwas über 0,3 Meter

hoch, unten zugeschmolzen, oben offen, nahe neben einander in einem Statif stehend. Bis zur Höhe von nahezu 0,3 Meter sind sie eingetheilt zunächst in zwei gleiche Höhentheile, dann die obere Hälfte noch in 100 gleiche Theile. Also liegt der Nullpunkt, von unten nach oben gemessen, etwa in einer Höhe von 13 cm und die nächsten 13 cm sind in 100 Theile eingetheilt, so dass die Zahl 100 bei etwa 26 cm Höhe liegt; über ihr sind keine weiteren Theilstriche. Die Normalflüssigkeit wird in die eine der Röhren, die zu prüfende in die andere gegossen. Da erstere in der Regel etwas tiefer gefärbt sein wird, als eine in gleichem Verhältnisse von Wasser (Weingeist etc.) und dem fraglichen Farbmateriale bereitete, füllt man von beiden in die Röhren bis zum 0^0 und setzt zur Normallösung Wasser, Weingeist etc. kurz von dem farblosen Lösungsmittel so lange hinzu und schüttelt öfter, bis beide gleich gefärbt erscheinen. Bedurfte es hierzu eines Wasserzusatzes bis auf 50^0, d. h. liefert die Normalsubstanz bei dreifacher Verdünnung eine eben so farbereiche Lösung als die fragliche bei zweifacher, so ist der Schluss, dass der Normalsubstanz $^3/_2$ vom Werthe der fraglichen zukommen.

Es ist einleuchtend, dass dieser Apparat sehr leicht ersetzt werden kann durch zwei Quetschhahnbüretten von gleichem Kaliber und gleicher Eintheilung, die man neben einander hängt. Insofern hat das Verfahren Vorzüge, da sich der dazu erforderliche Apparat leicht in jedem Laboratorium findet.

Auf demselben Princip beruht der Apparat von *Salleron*. Der wesentliche Theil sind zwei dicht nebeneinander stehende Glaskästen mit parallelen Wandungen. In den einen kommt die Vergleichsflüssigkeit, in den andern die zu prüfende. Ueber letzterem findet sich eine Bürette mit Wasser, aus der man so lange nachfliessen lässt, bis beide Flüssigkeiten dieselbe Farbenintensität besitzen. Damit nach jedem Wasserzusatz die Flüssigkeit gehörig gemischt wird, kann man mittels eines bequem zu handhabenden Kautschukschlauches Luft durch dieselbe blasen. Aus dem verbrauchten Wasser kann auf die Farbenintensität geschlossen werden.

Die Colorimeter der anderen Art, z. B. das von *Collardeau* besteht aus einem Paare horizontal liegender, fernrohrartig ausziehbarer, wasserdichter, an den Enden mit Glasscheiben geschlossener Röhren, deren jede auf einem Statif befestigt ist und mit einem Einfüllrohre in Verbindung steht. Auf den ausziehbaren Theilen der horizontalen Röhren befinden sich Scalen, mittels deren die Entfernungen der beiden Glasscheiben gemessen werden. Man schiebt an beiden so lange aus oder ein, bis die Farbe beider Flüssigkeiten gleich ist. Sind diese auf gleiche Weise bereitet, d. h. aus dem nämlichen Verhältnisse von Farbmaterial und Lösungsmittel, so verhalten sich die Werthe der Farbmaterialien umgekehrt wie die Distanzen der Gläser, welche die Horizontalröhren an ihren Enden verschliessen. Als eine Vereinfachung und Verbesserung

dieser Art von Colorimetern ist anzusehen das Complementärcolorimeter von *A. Müller*.

Es besteht (Fig. 67) aus einem verticalen Cylinder *A*, welcher die gefärbte Flüssigkeit aufzunehmen hat; derselbe ist unten durch die flache, glatte und farblose Glasplatte *e* geschlossen. An der Seite desselben ist eine Scale, von unten nach oben zu gehend, in Millimeter eingetheilt, befestigt. Bedeckt ist er mit einem Korkringe *cc*, in welchem die Glasröhre *a*, die ebenfalls unten mit einem ebenen und farblosen Glase geschlossen ist, festgehalten aber verschiebbar ist. Den Stand von deren unterem Ende kann man durch Horizontalhindurchsehen an der Scale ablesen. Der beschriebene Theil des Apparates steht auf einem Holzkästchen *B*. *i* ist ein Spiegel, wie der Beleuchtungsspiegel der Mikroskope durch Schraubenknöpfe *k k* in beliebigem Winkel stellbar und dazu bestimmt, weisses Wolkenlicht in die Röhren *A* und *a* zu reflectiren. Der vom Spiegel zurückgeworfene Lichtstrahl geht, ehe er in die Röhre *A* gelangt, durch eine gefärbte Glasscheibe *g*, welche in einer Vertiefung des Kästchens *B* liegt. Die Farbe dieser Glasscheibe ist complementär mit derjenigen der gefärbten Flüssigkeit. Man bedarf daher zu den verschiedenen Farblösungen verschieden gefärbte Scheiben, zu den blauen Tönen gelbrothe, zu den rothen Tönen grüne Gläser u. s. w.

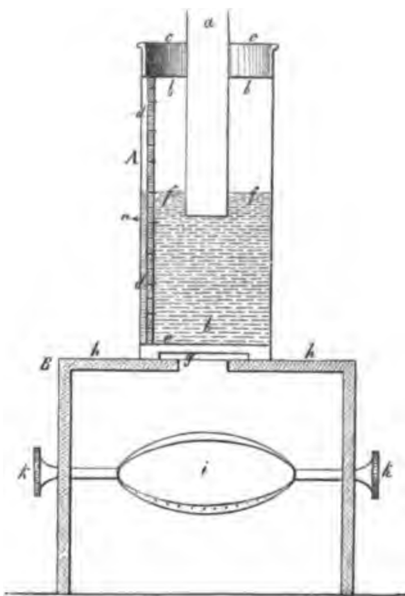


Fig. 67.

Ist der Ton des Glases richtig, so muss je nach der Vermehrung oder Verminderung der Farbenintensität der Flüssigkeit es dahin gebracht werden können, dass man beim Hindurchsehen durch beide, d. h. das complementäre Glas und die Farblösung weiss erhält. Die Veränderung der Stärke der Farblösung kann man durch Verschieben des Rohres *a* bewirken; bei tieferer Stellung desselben wird sie geringer erscheinen. Man notirt die Stelle, die das Rohr einnimmt, wenn das durch die beiden gefärbten Medien fallende Licht weiss erscheint.

Man bemerkt sich so zuerst den Neutralitätspunkt der Normalflüssigkeit, dann denjenigen der zu prüfenden Lösung, ihre Effecte verhalten sich umgekehrt wie die Flüssigkeitssäulen, d. h. die Distan-

zen der Bodenplatten des innern verschiebbaren Cylinders *a* und des äussern *A*.

Stein giebt noch eine indirecte Bestimmung des Farbstoffs an. Eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Materials wird in Wasser, Weingeist gelöst, oder man kocht dasselbe mit Wasser unter Zusatz reichlicher Mengen von schwefelsaurer Thonerde und misst genau das Volumen des Filtrates. Hierauf bringt man 1 Grm. von reiner, mittelkörniger Knochenkohle in eine 10—12 Mm. weite und 30—40 Cm. lange Glasröhre, welche an einem Ende in eine feinere Spitze ausgezogen ist, in die man, um das Herausfallen der Kohle zu verhindern, einen kleinen Asbestfaden steckt. Man giesst nun auf die Kohle je 10—20 C.C. der Farbstoffflüssigkeit, lässt ablaufen, giesst sie wieder auf und wiederholt dieses bis sie entfärbt ist. Man giesst so lange neue abgemessene Portionen der Farbstofflösung auf, bis ein letzter Aufguss, selbst nach mehrmaligem Zurückgiessen, nicht mehr farblos wird.

Das Färbevermögen des geprüften Materials steht im umgekehrten Verhältnisse zur Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter an Farbflüssigkeit.

Wenn vergleichende Versuche anzustellen sind, kann diese Methode genügende Resultate liefern. Jedenfalls hat man aber immer bei dieser Probe die Qualität der Kohle (Absorptionsvermögen etc.) zu berücksichtigen. Ebenso können die Resultate ungenau werden, wenn in dem zu untersuchenden Farbstoffe grössere Mengen extractiver, färbender Bestandtheile vorhanden sind, die das Absorptionsvermögen der Kohle für den Farbstoff schwächen.

In neuerer Zeit sind noch verschiedene Methoden zur Farbstoffbestimmung in Vorschlag gebracht worden, so wurde unter andern namentlich das Spectroskop zur quantitativen Bestimmung empfohlen. Letzteres Verfahren ist für äusserst genaue Bestimmung jedenfalls sehr zweckmässig, allein zur technischen Werthbestimmung wird sich dasselbe wohl als zu complicirt erweisen, so dass man sich mit den besseren colorimetrischen Methoden und mit dem Probefärben wie bisher wird begnügen müssen.

§ 101. **Probefärben.** Da man in sämmtlichen Färbeoperationen niemals eine Temperatur braucht, die 100° C. übersteigt, das Probefärben aber sich möglichst genau an die praktischen Verfahren anschliessen soll, ist es zweckmässig, das Probefärben auf einem Wasser- oder Dampfbade vorzunehmen. Ferner hat man eine Einrichtung zu treffen, mittels deren man mehrere Proben gleichzeitig, also ganz in derselben Weise ausführen kann. Es dient dazu ein kleiner Eisen- oder Kupferkessel mit einem Deckel, in welchen mehrere (4—10) kreisrunde Löcher geschnitten sind, in welche Gläser eingehängt werden können. Der Kessel wird mit Wasser halb angefüllt, direct auf dem Kohlenfeuer erhitzt oder mit einem Dampfrohre in Verbindung gesetzt. In den Gläsern befinden

sich die Proben der Zeuge, des zu untersuchenden Farbmaterials und die Flüssigkeit. Ein Rauminhalt der Gläser von etwa 150—500 C.C. wird in den meisten Fällen ausreichend sein.

Bei allen diesen Proben wird vorausgesetzt, dass man eine schon fertige Scala gefärbter Garne oder Zeuge bereit habe, zu deren Herstellung ein unzweifelhaft gutes, als normal anzusehendes Farbmaterial diente. Es sind zwei Wege gebräuchlich, um den Werth einer Farbdrogue durch derartige Versuche festzustellen.

1) Man wägt eine Reihe von Proben des Farbstoffs von verschiedenem Gewichte ab, färbt in allen gleichzeitig gleichgrosse Stücke dazu zubereiteten Stoffes oder gleichschwere Mengen Garn, und vergleicht die einzelnen mit der Musterscale, die auf ähnliche Weise gemacht worden ist. So gelangt man zu der Kenntniss, ob zur Hervorbringung der ähnlichen Farbentiefen und Farbentöne mehr oder weniger von der Normalsubstanz gebraucht worden.

2) Man wägt eine gewisse Menge der Drogue ab, bereitet daraus die Färbeflotte und erschöpft diese durch Ausfärben gleichschwerer Muster, deren eines nach dem andern eingelegt und dann nummerirt wird. Aus der Anzahl der Muster, dem Gesammtgewichte derselben bis zur Erschöpfung der Färbeflotte und Vergleichung der Normalscala zieht man den Schluss auf den Werth der geprüften Farbwaare.

Eine der genannten Methoden wird immer brauchbar sein, wenn es gilt ein Farbmaterial zu untersuchen. Welche zu wählen sei, hängt von mancherlei Umständen ab, die hier nicht alle können erwogen werden. Leicht wird es dem Praktiker sein, das ihm tauglichste zu finden.

Es kann vorkommen, dass man nicht sowohl den Farbreichthum einer Waare, sondern die Klarheit oder Nüance der Farbe zu untersuchen hat. In diesem Falle kann man zuweilen durch ein Druckverfahren zum Ziele kommen. Man reibt eine abgewogene Menge des fraglichen Extractes oder der Farbsubstanz (bei Fuchsin, Anilinviolett, Anilinblau etc. etwa $^1/_5$ Grm.) mit dickem Gummibrei an und druckt mittels eines kleinen Handmodells auf weisse Flanellstücke und setzt diese, nachdem die Farbe getrocknet ist, einem Dampfstrome aus, und wäscht zuletzt gelinde. Hat man mit einer Normalfarbe das gleiche Verfahren eingeschlagen, so lassen sich beide leicht vergleichen.

Einige Farbwaaren haben, weil sie entweder als theure Substanzen mancherlei Verfälschungen unterliegen, oder weil sie wichtig sind, besondere Aufmerksamkeit der Chemiker und Techniker auf sich gezogen, und über sie liegen ausführlichere Vorschriften vor, welche nachfolgend näher besprochen sind.

§ 102. **Krapp, Garancine, Alizarine, Krappblumen, Purpurin, Alizarine verte, künstliches Alizarin.**

Die Garancine ist ein durch Einwirkung von Schwefelsäure, die Alizarine oder Pincoffin ein durch Einwirkung überhitzter Dämpfe,

die Krappblumen das durch Gährenlassen aus Krapp hervorgebrachte Product.

Alle diese Producte wie der zum Färben verbrauchte Krapp sind Pulver, zuweilen um weniges dunkler als der Krapp. Es können denselben daher als Verfälschung ungefähr die nämlichen Substanzen beigemengt sein wie dem Krapp selbst. In demselben finden sich zuweilen

1) von mineralischen Stoffen: Ziegelmehl, gelber und rother Ocker, gelber Sand und gelber Thon.

Krapppulver mit solchen Zusätzen knirscht zwischen den Zähnen, in Wasser geworfen und schnell umgerührt liefert es bald einen Bodensatz.

Girardin fand, dass die bei 100⁰ Cels. getrockneten Wurzeln aus

dem Elsass	im Mittel an Asche gaben	7,2	Proc.
Avignon	- - - - -	8,76	-
der Levante	- - - - -	9,8	-
geschälter, gut gereinigter Krapp	- - - - -	5,0	-

Man darf also annehmen, dass 100 Theile bei 100⁰ Cels. ausgetrockneten und trocken abgewogenen Krapppulvers von besserer Sorte nicht mehr als 5, von geringer nicht mehr als 9 Proc. Asche hinterlassen dürfen, wenn dasselbe in einem Platintiegel bis zur Zerstörung aller Kohle verbrannt wird.

In folgenden Sorten von Avignon fand *Girardin* als Mittelwerth von

6	Versuchen in	»Mulle«	24 Proc.
7	- -	»SF«	12,4—20 Proc.
18	- -	»SFF«	7,4—23 -
4	- -	»SFFRF«	12 —16 -
3	- -	»SFFP«	10 —10,8 -
7	- -	»EXTF«	10 Proc.

2) ein grösserer Feuchtigkeitsgehalt. Man wägt eine gewisse Menge des Pulvers ab, das aus verschiedenen Proben, die aus mehreren Stellen des Fasses gezogen sind, gemischt wird. Diese Menge soll ungefähr 10 Grm. betragen. Man trocknet bei 100⁰ C. im Luftbade oder Luftwasserbade, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, unter den in Cap. I. angegebenen Vorsichtsmaassregeln, notirt die Gewichtsabnahme und drückt sie in % aus. Es kommt Krapp vor, der bis zu 24 % Feuchtigkeit verliert. Namentlich aber ist es Garancine, das zuweilen sehr feucht ist.

3) können organische Stoffe beigemengt sein. Man fand in Krapppulvern des Handels: Sägespähne, Mandelschalen, Kleie, Fichtenrinde, Acajouholz, Campecheholz, Santelholz, Sapanholz und gebrauchten Krapp.

Zuweilen lassen sich solche Substanzen durch Vergrösserung mittels des Mikroskops oder starker Loupen erkennen, gewöhnlich aber ist das nicht der Fall. *Pernoud* giebt ein ganz zweckmässiges Verfahren an,

um wenigstens einen Theil dieser Substanzen nachzuweisen. Die Mengebestimmung auch dieser wenigen ist indess hiermit nicht auszuführen. Er theilt sie ein 1) in färbende: Brasilienholz, Cubaholz. Campecheholz, u. s. w. und 2) in Gerbstoffe: Fichtenrinde, andere Rinde, u. s. w. Durch Eintauchen eines Papiers in Zinnchloridlösung und Bestreuen des Papiers mit dem fraglichen Krapppulver durch ein feines Sieb wird die eine Reihe dieser Substanzen erkannt, durch Eintauchen eines Papiers in weingeistige Eisenchlorürlösung die andere, indem Brasilienholz Carmoisin-, Campecheholz violette, Cubaholz gelbe Flecke erzeugt, während der Krapp nur schwach gelb färbt. Die Gerbsäure haltenden Substanzen geben blauschwarze Flecke mit der weingeistigen Eisenchlorürlösung. Die Flecke treten nach etwa $^1/_2$ Stunde ein, und werden deutlich durch rasches Abspritzen des Papiers mit Wasser. Weingeistige Eisenlösung ist nöthig wegen des Harzgehaltes einiger Gerbsubstanzen. Wo es sich um andere als diese zwei Gruppen verfälschender Zusätze handelt, ist die Werthbestimmung des Krapps vorzunehmen, da durch solche Beimengungen der Gehalt an wirksamer Substanz begreiflich herabgedrückt wird. Es sind sämmtliche oben genannte Untersuchungsmethoden für die Werthbestimmung des Krapps in Vorschlag gekommen.

a) Probefärben. Zuerst hat man sich gefärbte Zeugproben von einer vorzüglichen Krappsorte herzustellen. Man zerschneidet zu diesem Zwecke ein mit Alaunbeize versehenes und im Kuhkothbade gereinigtes Stück Baumwollenzeug (Cattun, Cambric, Callico) in Theilchen von 5 Centimeter Seite. Zehn dieser nummerirten Stückchen färbt man in zehn verschiedenen Krappbädern von 1—10 Grm. Krappgehalt. Dies geschieht in weithalsigen Flaschen von etwa $^1/_2$—1 Liter Inhalt, deren man mehrere neben einander in einen flachbodigen kupfernen oder eisernen Kessel stellt, auf dessen Boden ein hölzerner Siebboden sich befindet, oder in schwedischen Gläsern, die in einen mit entsprechenden Einsatzlöchern versehenen Blechdeckel des Kessels gehängt sind. In ein jedes der Gläser bringt man ein Zeugstückchen, den sorgfältig abgewogenen Krapp und $^1/_3$—$^3/_4$ Liter Wasser von etwa 40° Cels. Man erwärmt nun das Wasserbad, so dass es $1^1/_2$ Stunde lang auf 75° stehen bleibt, dann $^1/_2$ Stunde lang zum Kochen, zieht die Proben heraus, windet sie in kaltem Wasser aus und trocknet sie. Jede Probe wird in zwei Hälften getheilt und die eine davon aufbewahrt; die andere wird in ein Bad gelegt, das auf $2^1/_2$ Grm. gewöhnliche Seife 1 Liter Wasser von 50° Cels. enthält. Nach einer halben Stunde ringt man in kaltem Wasser aus und legt das Läppchen eine halbe Stunde lang in ein zweites Bad, dem $^1/_2$ Grm. Zinnsalz zugesetzt worden ist. Es wird abermals ausgerungen und getrocknet.

Zur Prüfung einer Krappsorte nimmt man (am besten aus dem unangebrochnen Fasse gegen die Mitte zu) 10 Grm. des Pulvers und färbt damit ein Stückchen desselben Zeuges und von derselben Grösse wie die

Probestücke. Dies ebenfalls zur Hälfte geschönt vergleicht man mit den Probenummern, und erhält den Ausdruck der Güte des fraglichen Krapps verglichen mit dem Musterkrappe in Zehnteln, indem man die Anzahl Gramme des Musterkrapps, der zu der ähnlichstkommenden Probe gebraucht worden, als Zähler und 10 (die Anzahl Gramme des fraglichen Krapps) als Nenner annimmt. Ist die Aehnlichkeit der gemachten Probe zu demjenigen Muster, wozu 6 Grm. Krapp gebraucht worden, am ähnlichsten, so ersetzen 10 Grm. des fraglichen Krapps 6 Grm. des Musterkrapps, sein Werth ist also $^{6}/_{10}$ von diesem.

Garancine, Pincoffin oder Krappblumen werden in ähnlicher Weise mit Normalproben verglichen, nur wird auf obige Zeugstückgrössen nicht mehr als $^{1}/_{3}$—$^{2}/_{3}$ der Mengen die für Krapp angegeben sind zu nehmen sein, weil die Farbmaterialmengen sonst nicht vollständig ausgenützt werden.

Anstatt gebeizter, durch Kuhkoth passirter Zeugstücke kann sich ein Garnfärber z. B. gebeizter und geölter, für Türkischroth zubereiteter Garnsträhne von etwa 10 Grm. Gewicht mit 10 verschiedenen Mengen Krapp als Muster färben und sonst wie oben verfahren. In beiden Fällen darf nicht unterlassen werden, die gebeizten Zeuge oder Garne, die man für solche Proben bestimmt, von Zeit zu Zeit durch neue zu ersetzen, weil bekanntlich sehr lange gelegene Waare schlechte Resultate giebt.

Die Seife- und Zinnsalzbäder sind namentlich darum nöthig, weil verfälschende, rothe Farbstoffe, Rothholz etc., ihnen nicht widerstehen.

Zur Ermittelung des Färbevermögens von Alizarine verte und Purpurin, nach dem Verfahren von *E. Kopp* dargestellt, kann ganz dasselbe Verfahren dienen, nur sind viel kleinere Mengen zu nehmen: von Purpurin $^{1}/_{50}$—$^{1}/_{30}$, von Alizarine verte $^{1}/_{15}$—$^{1}/_{20}$ von den oben für Krapp angegebenen Mengen, oder es sind entsprechend grössere gebeizte Zeugstücke und grössere Mengen Flüssigkeit zu nehmen, da gutes Purpurin ungefähr das 50fache, gutes Alizarine verte das 20fache Färbevermögen des Krapps hat. Auf ähnliche Art bestimmt man den Werth der 10- oder 15 % tigen Pasten von künstlichem Alizarin.

b) Die Bestimmung des absoluten Farbstoffgehaltes. Die Methoden, welche unter diesem Titel angeführt werden, können auf Genauigkeit nur geringen Anspruch machen. Die vorgeschlagenen Lösungsmittel für die färbenden Principien der Krappwurzel ziehen immer auch noch andere Stoffe aus. Eines ist indessen noch erheblich: dass man durch Gährenlassen einer kleinen Menge Krapp mehrere Nebenbestandtheile beseitigen kann, den nicht geringen Zuckergehalt und etwas Schleim nämlich. Man stellt also die abgewogene Krappquantität mit Wasser und etwas Bierhefe an einen ungefähr 25° Cels. warmen Ort 24 Stunden lang. Damit der gebildete Weingeist nicht etwas Farbstoff löse, sorgt man, dass die Gährung sogleich in Essigbildung übergehe, indem man nebst der Hefe etwas Essig gleich anfangs zusetzt. So ist die

von der ausgegohrenen Masse abgegossene Flüssigkeit immer farblos. Den rückständigen Krapp empfiehlt nun *Schlumberger* mit Essigsäure von 1,012 spec. Gewicht (das ist solche von 8 Proc. Essigsäurehydratgehalt) zweimal nacheinander zu kochen, die filtrirten Flüssigkeiten zu vereinigen, abzudampfen und den bei 100° Cels. getrockneten Rückstand in der Schale zu wägen. Er erhielt durchschnittlich 3,8 — 4,5 Procent unvollkommen gereinigten Farbstoff aus guten Krappwurzeln.

Girardin ändert das Verfahren ab. Er verkohlt gemahlenen Krapp mit gleichviel englischer Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, wäscht aus, bis die Flüssigkeit geschmacklos abläuft, zieht mit ätherhaltigem Alkohol die fetten Substanzen aus und kocht dann mit Weingeist (von etwa 0,843 spec. Gewicht) zweimal aus, destillirt ab, trocknet bei 100° Cels. aus und wägt ab. Nicht viel genauer und nicht viel weniger umständlich ist dies Verfahren als das von Schlumberger. Dasselbe dient auch für Proben von Garancine uud Garanceux.

Zweckmässig ist hier auch das bereits erwähnte Präcipitationsverfahren (Herstellung eines Thonerdelacks S. 502) anzuwenden. Man wendet hierbei von Krapp 0,5—1,0 Grm., von Garancine 0,5 Grm. und von künstlichem Alizarin 0,1 Grm. an. Man löst die abgewogenen Mengen wie dort angegeben mit Wasser, dem etwas kohlensaures Ammoniak beigegeben ist. Oft wird wegen Zuckergehalt des Krapps nicht alle Thonerde ausgefällt; man durchtränkt in diesem Falle die Masse mit englischer Schwefelsäure und lässt sie mehrere Stunden bei gelinder Wärme stehen; die verkohlte Masse wird hierauf mit Wasser ausgewaschen und dann in obiger Weise extrahirt.

c) Colorimetrische Proben. Es sind verschiedene Vorschläge gemacht; nach dem einen trocknet man Normalkrapp und den zu prüfenden bei 100° Cels. aus und wägt 25 Grm. ab, die man zweimal hintereinander mit 250 Grm. Wasser von 20° Cels. übergiesst und damit anrührt, und zuletzt noch mit kaltem Wasser abwäscht. Das Wasser zieht Zucker und Schleim aus. Die Proben werden getrocknet, der Gewichtsverlust bestimmt und nun von jeder etwa 5 Grm. zur Untersuchung verwendet.

Zu den 5 Grm. des Krapps von jeder Probe wird in einem Glasballon 30 Grm. reiner Alaun in 200 Grm. Wasser gelöst zugesetzt, eine Viertelstunde gekocht, abgegossen, dies zweimal wiederholt und nun die Flüssigkeit jeder Probe vereinigt.

Man erhält zwei Lösungen, die den gesammten Farbstoff des Normalkrapps und des zu prüfenden enthalten.

Diese braucht man zur Bestimmung ihrer Farbentiefe. Entweder wird diese in dem von *Collardeau*, oder dem Complementärcolorimeter (siehe oben) durch Messung der Flüssigkeitsschichten, bei welchen dieselben gleich tief erscheinen, oder durch Verdünnung ermittelt. Etwas modificirt ist das Verfahren von *Hannes*.

Dasselbe ist auf Krapp, Garancine, Garanceux, Krappblumen und Alizarine anwendbar. Zuerst wird der Feuchtigkeitsgehalt der Pulver bestimmt, sodann wird von jeder gepulverten Probe

0,1 Grm. mit 2,3 Grm. Aetzkalilösung (spec. Gew. 1,335) und 10 C.C. destillirtem Wasser,

0,1 Grm. mit 2,3 Grm. kohlensaurer Kalilösung (liq. Kali carb. puri 1,335 spec. Gew.) und 10 C.C. destillirtem Wasser,

0,1 Grm. mit 2,3 Grm. Salmiakgeist (0,960 spec. Gew.) und 10 C.C. destillirtem Wasser

in gut verschlossenen Gläsern unter häufigem Umschütteln bei etwa 15 bis 19° C. zwölf Stunden lang stehen gelassen, sodann jede Flüssigkeit mit destillirtem Wasser bis auf 300 C.C. gebracht und die Filtrate der Flüssigkeiten, je nach dem Lösungsmittel, vermittelst zweier Büretten verglichen.

Ein Beispiel möge dies verdeutlichen:

2,42 Grm. *A* Garancin verloren durch Trocknen 0,31 Grm.; 3,10 Grm. *B* Garancin dagegen 0,85 Grm.

0,1 Grm. *A* Garancin, nach dem Vorhergehenden mit kohlensaurem Kali behandelt, auf 300 C.C. verdünnt, vom Filtrate 15 C.C. mit 15 C.C. des ebenso mit kohlensaurem Kali behandelten und bis auf 300 C.C. verdünnten, filtrirten *B* Garancins verglichen, ergaben, dass die 15 C.C. des *A* Garancins noch 10 C.C. destillirtes Wasser bedurften, um eine gleiche Farbennüance mit den 15 C.C. *B* Garancin zu erhalten.

Bei der Behandlung mit Aetzkali bedurften die 15 C.C. von *A* Garancin 9,8 C.C. Wasser zur Verdünnung, bei der Behandlung mit Salmiakgeist dagegen 9,6. Da man wenigstens noch 280 C.C. von jeder Flüssigkeit zur Verfügung behält, so ist die Controle leicht; die Flüchtigkeit des Salmiakgeistes veranlasst dann ein etwas abweichendes Resultat, wenn nicht mit der gehörigen Sorgfalt operirt wird; doch ist die Fehlerquelle nicht so bedeutend, als es den Anschein hat.

Das Mittel aus den 3 Versuchen ergab $15 + \frac{29,4}{3} = 24,8$. Der Werth des *A* Garancins ist daher 24,8, derjenige des *B* Garancins 15, bei gleichen Gewichten ohne Rücksicht auf den Wassergehalt; berücksichtigt man diesen nach den gefundenen Werthen, so ergiebt sich

$$\frac{2,11 \times 100}{2,42} = 87,23 \quad \ldots\ldots \quad \frac{2,25 \times 100}{3,10} = 72,58;$$

$$\frac{87,23 \times 24,8}{100} = 21,633 \quad \ldots \quad \frac{72,58 \times 15}{100} = 10,89.$$

Hiernach würde sich der Nutzeffect des *A* Garancin auf 21,63, derjenigen des *B* Garancin auf 10,89 bei Anwendung gleicher Gewichte stellen, der Preis beider daher nach ihrem Werthe sich leicht ermitteln lassen.

Von künstlichem Alizarin finden wir im Handel namentlich zwei Sorten: Alizarin mit Gelbstich und Alizarin mit Blaustich; ferner existiren Producte, welche zwischen die beiden zu stellen sind und möglicherweise durch Mischen erhalten werden.

Diese verschiedenen Alizarine zu unterscheiden, gelingt lediglich durch vergleichendes Probefärben, und es ist daher in dieser Hinsicht auf bereits Gesagtes zu verweisen.

Gewöhnlich kommt das künstliche Alizarin als Paste vor, welche
10 % oder 15 %
feste Substanzen (Alizarin) enthalten soll. In den meisten Fällen sind aber neben Alizarin noch andere Körper: Anthracen, Anthrachinon, Oxyanthrachinon, Isopurpurin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Anthraflavinsäure etc. vorhanden.

Um den Gehalt an festen Bestandtheilen zu bestimmen, kann auf zweierlei Weise verfahren werden. Man bringt 10—20 Grm. der fraglichen Paste in eine gewogene Schale und trocknet im Luftbade bei 100 bis 110° bis zu constantem Gewichte. Oder man bringt eine abgewogene Menge der Paste auf ein gewogenes Filtrum, lässt gut abtropfen und trocknet dann den Rückstand sammt dem Filter im Luftbade bis zu constantem Gewichte. Diese Methode steht der ersteren nach, weil gewöhnlich die Filtration langsam vor sich geht; hat man einen Aspirator zur Verfügung, so ist die Operation bedeutend scheller ausgeführt.

Zur Nachweisung von Purpurin in dem Alizarin behandelt man den mit dem Farbstoffe vorher gefärbten oder bedruckten Probestoff 5 Minuten lang mit erwärmter Natronlösung von 1,043 spec. Gew., welcher 0,1 Proc. übermangansaures Kali zugefügt ist. Hierauf wird mit Wasser ausgewaschen und das Mangansuperoxydhydrat mit einer sehr verdünnten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron entfernt. Reines Alizarinroth widersteht dieser Behandlung in den schwächsten Nüancen, Purpurinroth wird vollständig zerstört. Aus dem Abbleichen der Farbe wird das Gemenge der beiden Farbstoffe erkannt, man soll sogar nach *Witz* daraus das Mengenverhältniss annäherungsweise bestimmen können. *J. Wagner* schlägt zu demselben Zwecke vor, die Probezeuge mit Ferridcyankalium zu bedrucken und nach dem Trocknen dieselben durch kalte Natronlauge von 1,027 spec. Gew. zu nehmen, hierauf zuerst mit Wasser und alsdann mit Seifenlösung zu waschen. Reines Alizarin bleibt unverändert, Purpurin wird fast vollständig entfärbt. — Sehr geringe Mengen von Alizarin werden nach *Schunk* und *Römer* in dem Purpurin auf folgende Weise nachgewiesen. Man löst in Natronlauge, lässt die Lösung bis zur Entfärbung an der Luft stehen und bis auf weiteren Zusatz von Alkali in dem Spectrescope die charakteristischen Bänder des Purpurins nicht mehr auftreten, letzteres also vollständig zerstört ist. Durch Salzsäure wird alsdann das Alizarin aus der Natronverbindung abgeschieden, mit Aether ausgeschüttelt und durch sein Spectrum erkannt. Bei dieser

Probe ist es gut, sich durch Operiren mit reinen Substanzen vorher die nöthige Uebung zu verschaffen.

Um Anthracen, Anthrachinon, erdige Substanzen etc. nachzuweisen, behandelt man eine gewisse Quantität der Paste mit warmer, verdünnter Natronlauge. Alizarin geht in Lösung, während Anthracen, Anthrachinon etc. ungelöst zurückbleiben und durch Sammeln auf einem gewogenen Filter, Auswaschen und Trocknen quantitativ bestimmt werden können.

Anthracen und Anthrachinon können auch nachgewiesen werden, indem man die Trockensubstanz im Porzellantiegel der Sublimation unterwirft. Bei vorsichtigem Sublimiren erhält man zuerst gelbliche Blättchen von Anthracen und gelbe Nadeln von Anthrachinon. Alizarin sublimirt später in rothen Nadeln. Sollte auch ein Gemisch der drei Substanzen im Sublimate vorliegen, so ist eine Unterscheidung jeder einzelnen mit unbewaffnetem Auge schon, jedenfalls aber mit der Loupe, leicht möglich.

§ 103. **Cochenille** und **ammoniakalische Cochenille.**

Dieser Farbstoff, von welchem sich mehrere Sorten im Handel befinden und welchem an sich schon ein ziemlich abweichender Werth zukommt, wird in seinem Werthe noch unsicherer durch die zahlreichen Verfälschungen.

Man hat ihn verfälscht gefunden mit Talk, Bleiweiss, Bleifeilspähnen; sogar ein ganz falsches Product wird zuweilen mit Cochenillerückständen, die in Campeche- oder Fernambukholzbrühe getaucht und durch schleimige Substanzen zusammengeknetet und geformt worden, erzeugt; auch wird ihr gepulverte Orseille, oder Brasilienholz, oder Drachenblut zugesetzt.

Mit Talk oder Bleiweiss schüttelt man die mit Dampf erhitzte, weniger geschätzte rothe Sorte der Cochenille, um ihr das Ansehen der beliebten grauen Sorte zu geben. Zwischen den Händen gerieben giebt sich die Verfälschung leicht zu erkennen durch abfallendes weisses Pulver; Schwefelwasserstoff schwärzt sie schnell, wenn Bleiweiss angewandt worden. Wird echte Cochenille in Wasser geworfen, so quillt sie etwas auf, es lassen sich die neun Ringe auf der Rückenseite des Thierchens erkennen. Nachgemachte Cochenille zerfällt zu einem Brei; der Schleim, womit die Verbindung geschah, scheidet sich.

Bleistückchen werden durch Zerreiben mit Wasser und Schlämmen erkannt.

Die aus rothen Pasten gemachten, wohl seltenen Nachahmungen enthalten in der Regel erdige Substanzen, die sich durch Einäschern erkennen lassen.

Es scheint auch die Fälchung dadurch herbeigeführt zu werden, dass die Cochenille ausgezogen und wieder getrocknet in den Handel gebracht wird. In diesem Falle bleibt der zweite Auszug derselben fast ungefärbt.

Die Werthbestimmung der Cochenille geschieht hauptsächlich nach drei Methoden.

1) Vorschläge zur Bestimmung des eigentlichen Farbstoffgehaltes. Schwerlich werden diese Resultate liefern, mit deren Genauigkeit man sich zufrieden geben kann. Sie bestehen nicht sowohl im Reindarstellen des Farbstoffes oder eines Extractes, das hauptsächlich aus Farbstoff besteht, sondern im Erzeugen eines Lackes. Es wird da zweierlei vorausgesetzt, was nicht zutrifft: 1) wie oben bemerkt, dass das Lösungsmittel nur Farbstoff ausziehe und nicht auch andere Substanzen, die nachher beim Fällen und Bilden eines Lackes einwirken; 2) dass die Lacke eine constante Zusammensetzung haben.

Es scheint nicht nöthig, diese Verfahrensarten genauer zu beschreiben. Die eine ist von *Anthon*, der aus einem wässerigen Extracte das in Weingeist Lösliche auszieht und zur Trockne bringt und hiervon eine Lösung in bestimmter Verdünnung macht, die er mit titrirter, abgestumpfter Alaunlösung fällt.

Bloch macht eine wässerige Lösung von 1 Cochenillepulver zu 250 Wasser und fällt diese mit einer titrirten Bleizuckerlösung. Aus dem Verbrauche letzterer bis zum Eintreten der Entfärbung der Flüssigkeit soll auf den Farbstoffgehalt geschlossen werden. Zur Controle wird Sammeln, Trocknen und Wägen des Bleilackes empfohlen, was nicht nur wenig genau, sondern auch zeitraubend ist.

2) Probefärben. Man färbt Wollsträhne von ungefähr 6 Grm. Gewicht nach einander, bis das Bad erschöpft ist und zwar *a*) scharlachroth, wozu auf 1 Grm. Cochenille 2 Grm. Weinstein, 2 Grm. Zinncomposition (ein Gemenge von Zinnchlorür mit Zinnchlorid) und soviel Wasser genommen wird, dass die Wolle vollkommen untertaucht, und *b*) carmoisinroth, wozu bei gleicher Cochenille- und Wassermenge, wie oben, nur $^3/_4$ Grm. Weinstein und $1^1/_2$ Grm. Alaun gebraucht werden.

Man bewahrt sich die in Cochenille von anerkannter Güte gefärbten Muster auf, und vergleicht sie mit den bei jedem Versuche erhaltenen, sowohl rücksichtlich der Farbentiefe, als der Ausbeute an gefärbter Faser. Die zweierlei Färbungen sind darum nöthig, weil einige Cochenillesorten besser zu der einen, als zu der andern taugen.

3) ist auch hier das Colorimeter in Anwendung gebracht worden. Man nimmt auf 1 Grm. Cochenillepulver 1000 Grm. kochendes Wasser. Oft tritt es ein, dass eine Cochenillesorte eine etwas ins Orangefarbene ziehende Lösung giebt, man kann aber ihren Ton etwas ändern durch Zusatz einiger Tropfen Alkali, so dass sie colorimetrisch mit einer andern vergleichbar wird.

4) Volumetrisches Verfahren. *Penny* schlägt Kaliumeisencyanidlösung als Zerstörungsmittel des rothen Farbstoffes vor, und

schliesst auf den Gehalt an letzterem aus der Menge der Flüssigkeit, die dazu gebraucht worden.

Er macht eine Farbstofflösung durch Kochen von 2 Grm. gepulverter Cochenille mit 50 Grm. Wasser und etwas Aetzkalilauge, und stellt eine titrirte Lösung von rothem Blutlaugensalze her aus 1 Grm. trocknem Kaliumeisencyanid und 50 Grm. Wasser. Von dieser setzt er aus der Bürette zu der erkalteten und mit 50 Grm. Wasser verdünnten Farbstofflösung hinzu, bis diese gelbbraun geworden ist. Die Anzahl der Grade, verglichen mit den für Entfärbung einer Normalcochenillefarbstofflösung gebrauchten, drückt den vergleichungsweisen Werth der in Frage stehenden Sorte aus.

Löwenthal empfiehlt als eine ganz vortreffliche Methode der Werthbestimmung der Cochenille dieselbe unter Zusatz von Indigcarmin mit Chamäleon zu titriren und, nach Abzug des Chamäleonverbrauchs für den Indigo, das erhaltene Resultat mit einer guten Vergleichscochenille zu berechnen. Zu dieser Probe werden 2 Grm. Cochenille zuerst mit 1,5 Liter Wasser 1 Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand nochmals mit 1 Liter Wasser $^3/_4$ Stunde lang gekocht. Die erhaltenen Auszüge werden vereinigt und auf 2 Liter gebracht und jedesmal 100 C. C. davon zu einem Liter mit Wasser verdünnt und mit einem bestimmten Volumen Indigolösung versetzt, mit der Chamäleonlösung titrirt.

Dass auch andere, oxydirbare, also titrirte Flüssigkeit in Anspruch nehmende Stoffe störend wirken können, bedarf keiner Erwähnung.

Die ammoniakalische Cochenille, »cochenille ammoniacale«, ist ein hart und trocken gewordener Teig, es kann ihr ein Cochenillelack beigemengt sein, Florentinerlack, Wienerlack etc., was man durch Bestimmung des Aschengehaltes erfährt. Sie ist im Uebrigen wie die Cochenille zu prüfen.

§ 104. **Lack-Dye.**

Hierzu wird das Probefärben als das beste Prüfungsmittel empfohlen. Man nimmt ungefärbtes, gewalktes Wollentuch oder Flanell, schneidet es in quadratische Stücke von 3 Zoll Seite und ganz gleichem Gewichte. Ein solches Tuchstückchen wird mit 0,5 Grm. Weinstein und 1 Pfund Wasser bis zum Sieden erhitzt. Inzwischen wird ebenfalls 0,5 Grm. Lack-Dye mit doppelter Menge Zinnchlorid und etwas Wasser angerieben und in die kochende Weinsteinlösung geworfen. Man lässt nun wieder einige Zeit, bei feinern Lack-Dye-Sorten 10—12, bei geringeren 15—20 Minuten, kochen, dann wird das Tuch herausgezogen, in kaltem Wasser abgewaschen, langsam getrocknet und gepresst. Aus der Farbentiefe des Wollstoffes wird auf die Güte des Lack-Dye geschlossen.

§ 105. **Indigo.**

Der Indigo des Handels zeigt ausserordentliche Verschiedenheiten.

Diese sind vielfach von der Heimath desselben abhängig. Der Aschengehalt ist sehr verschieden. *Frisch* fand z. B. in Java-Indigo 9,8, in einer Sorte ohne Bezugsquellangabe 15,31 %. *Löwenthal* untersuchte Indigosorten mit 29 % und solche mit 4,5 %. Es kommen auch Verfälschungen vor; diese sind jedoch im Ganzen seltener. *Persoz* hat auf eine solche aufmerksam gemacht, die sich häufig finden soll, es ist der Zusatz von Stärkemehl. Man kann dieses entdecken und annähernd bestimmen, wenn man zart geriebenen Indigo mit Chlorwasser bis zur vollständigen Entfärbung versetzt, den Rückstand auf ein Filter bringt, auswäscht, trocknet und abwägt. Handelt es sich nur um die Nachweisung des Stärkemehls, so wird nach der Zerstörung des Farbstoffs ein Tropfen Iodkaliumlösung zugesetzt, die bei Gegenwart von Stärkemehl Bläuung hervorbringt. Die Werthbestimmung wird in jeder der oben angegebenen Methoden versucht und zwar

a) durch Bestimmung des absoluten Farbstoffgehaltes.

1) Das Verfahren von *Berzelius*, das Indigblau durch nach einander folgendes Ausziehen von Aetznatron, Weingeist, Salzsäure, um Indigroth, Indigbraun und Indigleim wegzubringen, Reduciren und Wiederoxydiren des Rückstandes rein darzustellen. 2) Einfacher wird nach *Pugh* eine Vitriolküpe mit einer abgewogenen Indigomenge angesetzt, von der abgemessenen gesammten Flüssigkeit ein Theil abgezogen und in einer flachen Schale der Oxydation überlassen, aufs Filter gebracht und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Das Filtriren ist sehr zeitraubend, da sich die Filter gerne verstopfen, und unsicher ist das Verfahren dazu aus anderen Gründen. 3) *Fritsche* reducirt in einer weingeistigen Lösung von Stärkezucker, welcher Aetzkali zugesetzt ist, und verfährt wie im vorigen Falle. Diese Methode giebt gute Resultate, das Indigblau wird in Krystallen erhalten, die leicht abzufiltriren sind, und ausgewaschen werden können. Man kann bei dieser Bestimmung folgendermassen verfahren: 5 Grm. gepulverter Indigo werden mit eben so viel Traubenzucker in einer 0,8 Liter haltenden Flasche mit ca. 200 C. C. heissem Alkohol übergossen, 7—8 Grm. einer syrupdicken Natronlauge von 1,5 spec. Gew. zugefügt und hierauf die Flasche mit heissem Alkohol vollständig gefüllt und verstopft. Das Ganze bleibt mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen, zuletzt so lange, bis sich die Flüssigkeit vollständig abgesetzt hat. Von derselben wird ein bestimmtes Volumen abgehebert und hierauf ein langsamer Luftstrom so lange durchgesaugt, bis aus der Flüssigkeit sämmtliches Indigweiss als Indigblau in Krystallen ausgeschieden ist. Die Krystalle werden abfiltrirt, zuerst mit Alkohol, dann mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen; das auf diese Weise erhaltene Indigblau ist fast chemisch rein, und möchte aus diesem Grunde diese Bestimmungsmethode allen anderen vorzuziehen sein. 4) *Stein* verfährt in folgender Weise: Er kocht ca. 0,2 Grm. fein zerriebenen Indigo in etwa 20 C. C.

Theeröl (Indigotin ist in schwerem Steinkohlentheeröle verhältnissmässig leicht löslich) etwa 15 Minuten lang, giesst die Lösung durch ein gewogenes Filter mit der Vorsicht, dass möglichst wenig Ungelöstes sich beimischt, und wiederholt die Operation so lange mit je 10 C.C. Theeröl, bis das Filtrat farblos abläuft (etwa 3mal). Mit dem letzten Aufgusse wird das Ungelöste auf das Filter gespült, mit Aether mehrmals gewaschen und schliesslich bei 110° getrocknet und gewogen. In der Lösung hat man alles Indigblau und Indigroth. Der Rückstand enthält neben den Aschenbestandtheilen die in Theerölen unlöslichen, das Indigblau begleitenden Verbindungen. Durch Verbrennen des Filters erfährt man die Quantität Asche, aus der Gewichtsdifferenz die von Indigleim etc.

Die Lösung wird mit dem doppelten Volumen Aether vermischt, tüchtig geschüttelt und mehrere Stunden der Ruhe überlassen. Indigotin scheidet sich krystallinisch aus; man sammelt auf einem gewogenen Filter, wäscht mit Aether sorgfältig aus, trocknet bei 110° und wägt.

Auch dieser Methode haften verschiedene Mängel an; einmal ist Indigleim etc. nicht absolut unlöslich in Theeröl und ferner wird aus der Theeröllösung Indigotin durch Aether nicht vollständig ausgefällt. Vergleichbare Resultate können jedoch immer erhalten werden, sofern man soviel wie möglich gleiche Flüssigkeitsmengen in Anwendung bringt.

b) Das colorimetrische Verfahren mit Lösungen von Indigo in Schwefelsäure und Verdünnen mit gleichviel Wasser kann unmöglich genügende Schärfe geben: 1) weil der sich bildende Indigpurpur in Wasser unlöslich ist und flockig suspendirt bleibt; 2) weil die Normallösung sich nach einiger Zeit wesentlich ändert (also doch wenigstens bei jeder Probe eine neue Normallösung gemacht werden müsste); 3) weil die Indigsorten des Handels sich bald grünlichblau, bald violettblau lösen, ein Verhalten, das der Grundlage der Methode zuwiderläuft.

Ein Vorschlag, anstatt einer Normalindiglösung eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak zu gebrauchen, beseitigt nur den zweiten Einwurf, keineswegs aber die beiden andern.

c) Probefärben ist von *Chevreul* in Vorschlag gebracht; dieses Verfahren möchte aber nur da zweckmässig sein, wo ein anderes, kürzeres nicht vorhanden ist. Er bedient sich der Lösung des Indigo in Schwefelsäure. Wolle lässt sich sehr leicht in der Lösung von Indigschwefelsäure färben. Das Verfahren ist dem bei Cochenille angegebenen nachzubilden.

d) Die Löslichkeit des Indigo in Schwefelsäure wurde ebenfalls als Mittel zur Werthbestimmung des Indigo empfohlen.

H. Reinisch schlug vor: den Indigo in Schwefelsäure zu lösen und das Ungelöste durch Verdünnen mit Wasser, Filtration, Trocknen und Wägen zu bestimmen. Die Menge des Ungelösten soll umgekehrt proportional sein zu der Güte der Sorte. Diese Methode ist jedenfalls die ungenaueste: 1) weil Farbstofftheile sowohl in Lösung

gehen, als ungelöst bleiben; 2) weil mit andern (nutzlosen) Bestandtheilen, organischen und unorganischen, die in sehr wechselnder Menge vorkommen, es sich ebenso verhält.

e) Titrirverfahren, auf der Zerstörbarkeit des Indigofarbstoffs durch verschiedene Oxydationsmittel beruhend, sind mehrere in Vorschlag gebracht worden.

Man hat Chlorwasser, Chlornatron oder Chlorkalklösung (*Schlumberger*) als Entfärbungsmittel in Vorschlag gebracht, ferner chlorsaures Kali und Salzsäure (die Salzsäure wird von Anfang zugegeben und eine titrirte Lösung von chlorsaurem Kali allmählich eingetröpfelt, *Bolley*), oder doppeltchromsaures Kali und Salzsäure (*Penny*), und endlich übermangansaures Kali. Allen diesen Verfahrensarten ist der Vorwurf zu machen, dass, wie oben schon bemerkt, der freiwerdende Sauerstoff oder das Chlor nicht blos den blauen Farbstoff des Indigo zerstört (entfärbt), sondern auch auf andere organische Bestandtheile des Indigo, das Indigbraun, den Indigleim und das Indigroth einwirkt.

Die Einwirkung des Chlors oder des Sauerstoffs im Entstehungszustande auf diese Stoffe ist, wie man neuerlich in Erfahrung gebracht hat, ziemlich bedeutend, so dass die Methoden immerhin mit einer unangenehmen Fehlerquelle behaftet sein müssen. Nicht minder wichtig als diese Fehlerquelle ist eine andere, dass das Chlor etwas langsam wirkt, so dass leicht, um eine vollständige Entfärbung zu bewirken, zu viel der zerstörenden Flüssigkeit zugesetzt wird. Die drei ersten chlorhaltigen Mittel aber trifft ein anderer viel wichtigerer Tadel. Nämlich das Chlorwasser, der Chlorkalk und das Chlornatron gehören zu den chemischen Verbindungen, in welchen die Neigung sich zu entmischen sehr stark vorherrscht. Von einem Tage zum andern verändern sich diese Lösungen durch Lichteinfluss, Luftberührung, Verdunstung, Zerstörung organischer, in ihre Nähe gebrachter Theilchen, und der Chlorkalk nebst allem Dem durch Feuchtigkeitsanziehung. Man hat also in denselben keine Gewähr, dass ein heute genommenes Volum der Lösung eben so chlorhaltig sei, als das gestern verbrauchte. Sehr umständlich und noch schwieriger ist es aber, immer neue Lösungen herzustellen. Diese müssten dann jedesmal frisch titrirt, das heisst, ihr Gehalt festgestellt werden. Dazu braucht man gewöhnlich Indiglösung, und somit bewegt man sich in einem Kreise von Täuschungen, indem man mit einer Chlorlösung den unbekannten Indigblaugehalt, und mit Indiglösung den unbekannten Chlorgehalt aufsuchen will.

An dem chromsauren Kali ist auszusetzen, dass es grüne Flüssigkeiten liefert, welche die Beobachtung erschweren. Das chlorsaure Kali setzt Erwärmung der salzsauren Flüssigkeit voraus, deshalb entscheiden wir uns für die Anwendung des Chamäleons, zumal da dieser Körper ausser dieser Verwendung vielfach in den Laboratorien gebraucht wird.

F. Mohr hat zuerst dieses Mittel in Vorschlag gebracht. Eine Vor-

sorge, die bei jeder der genannten Methoden nicht übersehen werden darf, ist die möglichst feine Vertheilung des Farbstoffs, und das beste ist die vollständige Lösung desselben, und starke Verdünnung der Lösung. *Mohr* bewirkt dies durch Trockenzerreiben des Indig, Abwägen von 1 Gr. des Pulvers, Einschütten in ein mit Glaspfropf versehenes Glas von etwa 200 C. C. Inhalt, Zugeben von etwa 1—2 Loth kleinen, apfelkerngrossen, reinen Steinchen, z. B. böhmischen Granaten, die im Handel ganz billig zu haben sind, und Uebergiessen mit etwa 12 Grm. englischer Schwefelsäure, Schütteln und Stehenlassen an einem warmen Orte und häufiger Wiederholung des Schüttelns. Nach mehreren Stunden wird Wasser zugesetzt, geschüttelt, die Lösung in eine Literflasche geschüttet und die Steine mit Wasser so lange übergossen, bis die Flüssigkeit klar abläuft. Diese wird dann auf 1 Liter gebracht, gut gemischt und zum Titriren davon 50 oder 100 C. C. herausgehoben und diese jedesmal mit der vierfachen Menge Wasser vor dem Titriren verdünnt. Man behält auf diese Weise Flüssigkeit genug zur Wiederholung der Proben.

Die Chamäleonlösung ist entweder schon fest titrirt, oder sie wird zuerst auf Eisenlösung oder Kleesäuretitre zurückgeführt. Cap. II. giebt hierüber Auskunft. Man kann entweder auf reinen Indigofarbstoff oder auf einen Normalindigo zurückführen. Man hat z. B. eine gute Sorte Bengal- oder Java-Indigo zuerst auf die angegebene Weise titrirt und bemerkt sich dessen Farbstoffgehalt, sei es durch Notirung des Eisentitres oder des Kleesäuretitres. Im letzteren Falle z. B. führt man die Untersuchung und Rechnung so aus, dass man erfährt, wie viel C. C. Normalkleesäure 1 Grm. Indigo entspricht. Bei vorkommenden Indigproben vergleicht man mit diesem Normalindigo, indem man die Resultate in Procenten ausdrückt.

G. Leuchs schlägt vor, die Bestimmung des Indigo in der Weise vorzunehmen, dass man zunächst das Indigblau in lösliches Indigweiss durch Vitriol und Kalkmilch überführt. Man verblaut hierauf das Indigweiss. indem man einen Theil der klaren Lösung in eine mittels Schwefelsäure angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydammoniak laufen lässt. Dem vorhandenen Indigweiss, resp. dem gebildeten Indigblau entsprechend, wird eine gewisse Menge Eisenoxyd in Oxydul verwandelt nach folgender Gleichung:



$$\underset{\text{Indigweiss}}{C_{16}H_{12}N_2O_2} + Fe_2O_3 = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + H_2O + 2\,FeO.$$

Das gebildete Eisenoxydul kann nach dem Abfiltriren des Indigblau nach einer der bekannten Methoden, z. B. durch $^1/_{10}$ chromsaures Kali. titrirt werden. Es entspricht:

1 C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung = 0,0131 Grm. Indigblau.

Damit also 1 C. C. $^1/_{10}$ Chromlösung = 1 % Substanz anzeigt, hat man 1,31 Grm. Indig abzuwägen. Man verfährt in folgender Weise. In einem mit gutem Glasstopfen versehenen Cylinder von 300 C. C. Inhalt wird

1,31 Grm. fein gepulverter Indig nebst der nöthigen Quantität Wasser (bis 300 C. C. Theilstrich) Vitriol und Kalk eingetragen. Ist vollkommene Lösung erfolgt, was durch öfteres Umschütteln beschleunigt wird, so nimmt man 100 C.C. davon heraus, giebt sie zu $66^2/_3$ C.C. einer mittels Schwefelsäure angesäuerten $^1/_{10}$ Eisenalaunlösung ($^1/_{10}$ Aeq. in 1 Liter), filtrirt und titrirt 100 C.C. vom Filtrat mittels $^1/_{10}$ Chromlösung ($^1/_{30}$ Aeq. = 4,92 Grm. saures chromsaures Kali in 1 Liter) entweder in einer Pipette, welche in $^1/_5$ C.C. getheilt ist, oder in einer eigens hierfür bestimmten, bei welcher ein Raum von 20 C. C. in 100 Theile getheilt ist. Jeder verbrauchte Theilstrich entspricht dann 1 % Indigblau im untersuchten Indigo.

Diese volumetrische Methode ist jedenfalls mancher der vorhergehenden vorzuziehen, da sie ziemlich genaue Resultate liefert und die Lösungen, welche dabei verwendet werden müssen, längere Zeit, ohne dass sie sich zersetzen, aufbewahrt werden können. Ein Nachtheil ist allerdings der, dass die Ausführung eine nicht sehr einfache ist.

Nach *G. Leuchs* können aus dem spec. Gewichte des Indigo Schlüsse auf dessen Procentgehalt an Farbstoff gezogen werden. Er macht darüber folgende Angaben:

Spec. Gewicht	Farbstoff
1,324	56—56,5 %
1,332	55 -
1,343	54,5 -
1,350	53 -
1,372	49,5—52 -
1,371	49 -
1,372	48 -
1,351	47 -
1,364	46,5 -
1,381	44 -
1,384	43 -
1,412	40 -
1,432	39 -
1,437	37 -
1,455	30,5 -

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, dass Indigsorten, welche wenig Farbstoff enthalten, ein hohes, solche, die viel Farbstoff haben, ein niedrigeres specifisches Gewicht besitzen. Zieht man noch andere Merkmale in Betracht, so können im Vereine mit dem specifischen Gewichte jedenfalls ziemlich berechtigte Schlüsse auf den Farbstoffgehalt gezogen werden. Jedoch darf nicht unbemerkt bleiben, dass bei einzelnen Proben das specifische Gewicht gegenüber dem Farbstoffgehalte ausser allem Verhältnisse stehen kann; genauere Beziehungen erhält man nur dann, wenn

die Mittelzahl aus einer grösseren Anzahl gleichwerthiger Indigsorten verglichen wird.

Löwenthal zieht den Indigoprüfungen, namentlich den sogenannten Oxydationsbestimmungen, Aschenbestimmung vor und hält dafür, dass dadurch sichere Anhaltspunkte über die Qualität eines Indigo erhalten werden.

Alles zusammengefasst, müssen wir bekennen, dass es an einer fördernden und hinlänglich genauen Indigprobe fehlt.

§ 106. **Orseille.**

Namentlich die flüssige Orseille (Archil-liquor) soll häufig mit Blauholz- oder Rothholzextract versetzt vorkommen.

Zusatz von Alaunlösung oder Zinnsalzlösung wird eine solche Flüssigkeit ganz anders nüanciren, als eine reine Orseillelösung. Die Vergleichung der Reactionen reicht indessen nicht aus, um mit einiger Sicherheit auf die Verfälschung schliessen zu können.

Sicherer erfährt man Blauholz- oder Rothholzzusatz auf folgendem Wege. Eine reine Orseillelösung, stark verdünnt und mit Essigsäure angesäuert, mit einer frisch bereiteten Lösung von krystallisirtem Zinnsalz und der doppelten Wassermenge versetzt und zum Kochen erhitzt, wird blassgelb. Blauholzextract bleibt unter diesen Umständen unverändert, Limaholzextract ebenso. Orseille, die mit Blauholzextract versetzt ist, wird blaugrau, die mit Limaholz versetzte roth. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich dies Verfahren aber nicht.

Die mehr rothe oder blaue Nüancirung der Orseille soll nicht immer von vorwiegender Säure oder Alkali herrühren. die blauen Nüancen lassen sich aber in rothe überführen, wenn man ihnen einige Tropfen Lösung rothen Blutlaugensalzes zumischt. Dies lässt sich finden durch Zerstörung des Farbstoffes mit Chlorwasser und Zusatz einiger Tropfen Eisenvitriollösung, wodurch Berlinerblau entstehen muss.

Zur Werthbestimmung der Orseille kann die colorimetrische Probe wegen der Verschiedenheit der Nüancen nicht wohl angewendet werden.

Am besten wird die Qualität der Orseille durch Probefärben ermittelt. Man zertheilt 0,5 Grm. bis 1 Grm. Orseille in 300 C.C. Wasser; in das Färbebad wird ein Wollgewebe (Merinos) von 5 C.C. Länge auf 2 C.C. Breite eingebracht und nach und nach zum Sieden erhitzt, welches etwa 1/2 Stunde unterhalten wird. Hierauf wird gewaschen und getrocknet.

Die so erhaltene Färbung wird mit derjenigen mittels eines Mustertypus von Orseille oder Orseilleextract auf ähnliche Art erhaltenen, gefärbten Wolllappens verglichen.

Die Werthbestimmung der Lichen oder Flechten, welche zur Darstellung von Orseille dienen, wird gewöhnlich nach der von *Stenhouse* angegebenen Methode ausgeführt.

100 Grm. der verschiedenen zu vergleichenden Flechten werden mit

kalter Kalkmilch etwa 10 Minuten macerirt, dann wird filtrirt und der Rückstand ausgepresst.

Die Behandlung mit Kalkmilch wird zweckmässig ein zweites Mal vorgenommen. Die vereinigten filtrirten und klaren Flüssigkeiten (die Filtrationen, sowie die ganze Behandlung müssen ohne Zeitverlust vor sich gehen, da die alkalinischen Lösungen sehr bald einem Zersetzungsprocesse unterliegen, durch welchen die unlöslichen Flechtensäuren in lösliche Derivate (Orsellinsäure) Orcein, Erythrit u. s. w. verwandelt werden), werden nun mit Salzsäure übersättigt. Es schlagen sich die Flechtensäuren in Form einer weissen Paste nieder, welche man auf einem seidenen Filtrum oder Siebe auffängt, wäscht, trocknet und schliesslich deren Gewicht bestimmt. Die Flechten, welche den grössten Gehalt an Flechtensäure aufzuweisen haben, werden auch die an Farbstoff reichste Orseille liefern.

Es kann übrigens der kalkige Flechtenauszug auch durch Chlorkalklösung titrirt werden. Vortheilhafter ist es aber, die Flechte mit verdünnter Natronlauge (statt Kalkmilch) auszuziehen und die filtrirte Lösung mittels Chlornatron (statt Chlorkalklösung) zu titriren.

Eine beliebige Menge der Flechten, z. B. 6—10 Grm., wird in sehr kleine Stücke zerschnitten und 3—4 Mal, jedesmal nur einige Minuten, mit der verdünnten Natronlösung macerirt, dann abgepresst. Die alkalinischen Lösungen sind zu filtriren und mit einander zu mischen. Aus einer *Mohr*'schen Bürette lässt man nun die Bleichnatronlösung nach und nach zufliessen.

Jeder Tropfen derselben bewirkt das Auftreten einer blutrothen Färbung, welche kurz darauf wieder verschwindet; die Flüssigkeit zeigt nur noch eine gelbe Färbung. Es wird nun eine neue Menge Bleichlösung zugegeben und das Gemisch sorgfältig umgerührt. Dies ist so oft zu wiederholen, als ein weiterer Zusatz von Chlornatronlösung noch eine rothe Färbung hervorruft. Gegen das Ende der Operation muss die Bleichflüssigkeit vorsichtig und nur tropfenweise zugesetzt, auch die Mischung sorgfältig umgerührt werden.

Man hat jetzt nur zu notiren, wie viel C. C. der Chlornatronlösung von jedem der Flechtenauszüge verbraucht wurden, um den relativen Gehalt derselben an farbstoffgebenden Substanzen sogleich zu kennen.

Der Vortheil der Natron- vor den Kalklösungen besteht darin, dass bei ersteren die Flüssigkeiten klar bleiben und nicht wie bei den Kalkauszügen durch die Ausfällung von kohlensaurem Kalke getrübt werden.

Es kann endlich der Werth der Flechten auch durch die Verwandlung in Orseille in kleinem Maassstabe approximativ gefunden werden.

100 Grm. Flechten werden einige Male mit schwach alkalinischen Lösungen (Natron oder Kalkhydrate) ausgezogen, die Auszüge zu etwa 100 C. C. concentrirt und hierauf nach Zusatz von circa 30 Grm. kaustischer Ammoniaklösung der Oxydation überlassen. Hat sich der Flechten-

farbstoff zum Maximum entwickelt, so wird damit ein Probefärben vorgenommen.

§ 107. **Pikrinsäure.**

Sie soll auf mannichfache Weise verfälscht vorkommen. Man habe darin gefunden:

1) Harzige Substanzen — ausscheidbar durch Lösen in heissem Wasser, Versetzen mit wenig Schwefelsäure und Filtriren;

2) Oxalsäure — Lösen in heissem Wasser, Zusatz von Ammoniak und etwas Chlorcalciumlösung, Sammeln des Niederschlags;

3) Salpeter — Lösung in 10facher Menge heissen Alkohols, Filtriren, Auswaschen mit heissem Alkohol und Abwägen des Rückstandes;

4) Glaubersalz — nachweisbar auf gleiche Weise wie der Salpeter; Bestimmung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum;

5) Zucker — Lösen in Wasser, Sättigen mit kohlensaurem Kali, Verdampfen im Wasserbade zur Trockne, Aufnehmen des Zuckers in heissem Alkohol. — Die gewöhnliche Zuckerprobe soll untauglich sein. Versetzt man die Pikrinsäure mit conc. Schwefelsäure und erhitzt in einem Reagenzglase, so findet Schwärzung bei Gegenwart von Zucker statt. Wird eine solche Pikrinsäure mit Salzsäure und Wasser 15 Minuten lang gekocht, und dann mit Kali übersättigt und erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun.

Um die genannten Unreinigkeiten (Glaubersalz, Natronsalpeter, Kochsalz, Alaun, Oxalsäure) rascher quantitativ zu bestimmen, ist ein Apparat, das sogenannte Picricometer, empfohlen worden; es gründet sich dasselbe auf die Eigenschaft der Pikrinsäure, in Aether und Benzol leicht löslich zu sein, während die meisten Unreinigkeiten darin unlöslich sind. Der Apparat besteht einfach aus einer graduirten Glasröhre, die unten zugeschmolzen und oben mit einem eingeriebenen Glasstöpsel versehen ist.

Man bringt Pikrinsäure und Aether oder Benzol in die Röhre; Pikrinsäure löst sich, die Unreinigkeiten bleiben zurück. Selbstverständlich kann der Apparat durch eine gewöhnliche graduirte Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, an dem andern gut verschlossen werden kann, ersetzt werden.

Wenn diese Beimengungen wirklich häufiger in der Pikrinsäure vorkommen, so ist zu bemerken, dass die sub 1, 2 und 3 aufgeführten wahrscheinlich von der Darstellung herrühren.

§ 108. **Ultramarin.**

Man kann in dem Blau des Ultramarins verschiedene Grundtöne unterscheiden: 1) solche mit reinblauem Feuer, 2) solche mit rothem Feuer, 3) solche mit grünblauem Feuer. Geschmack und Verwendungsart entscheiden über die Wahl der einen oder andern Nüance.

Bei jeder Verwendung aber handelt es sich vor Allem um die Färbekraft oder den Farbenreichthum. Man hat die Erfahrung gemacht, dass Ultramarine, die tiefer gefärbt erscheinen als andere, dennoch weniger

Ausgiebigkeit zeigen als letztere. Wir werden sehen, dass diese Erscheinung zum Theil von dem Feinheitsgrade des Pulvers abhängt, indem von zwei gleich erscheinenden Sorten diejenige mehr ausgeben wird, welche feiner gemahlen ist.

Die verschiedenen Vorschläge zur Ermittelung der Färbekraft der Ultramarine haben das Gemeinschaftliche, dass man abgewogene Mengen des Ultramarin mit abgewogenen Mengen weisser, fein vertheilter Körper innig mengt und in der Weise vergleicht, dass man entweder die verschiedenen Quantitäten des Verdünnungsmittels bestimmt, die nöthig sind, um ein Hellblau von einer gewissen Nüance hervorzubringen, oder dass man eine Scala zur Hand hat, die aus einem Normalultramarin mit verschiedenen Mengen des Verdünnungsmittels hergestellt ist, und das fragliche Ultramarin mit einer immer gleichbleibenden Menge des Verdünnungsmittels vermischt und die Nummer in der Scala aufsucht, der die Mischung am nächsten steht. Es kommt natürlich sehr darauf an, dass der weisse, zum Verdünnen gebrauchte Zusatz immer selbst auch die nämliche Feinheit habe. Es lassen sich dazu Schlämmkreide, künstlicher schwefelsaurer Baryt, Bleiweiss, Zinkweiss, sog. Lenzin (eine halloisitähnliche, in der Eifel vorkommende Substanz) und andere weisse Körper verwenden.

Man kann sich eine Scala entwerfen aus 2 Grm. des weissen Körpers mit 0,5. 0,3. 0,2. 0,1. 0,05. 0,03. 0,02. 0,01. 0,005 und 0,003 Grm. eines Ultramarins, das als vorzüglich farbreich anerkannt ist, und bewahrt jedes der Muster in verschiedenen Gläschen auf. Bei Untersuchung einer in Frage kommenden Sorte wägt man 2 Grm. des nämlichen weissen Körpers ab und setzt ihm 0,5 Grm. des Ultramarins zu, mengt gut und vergleicht. Die 10 Stufen der Scala werden nummerirt, die, worin auf 2 Grm. Verdünnungsmittel 0,5 Normalultramarin enthalten ist, heisst 10grädige und so abwärts. Wäre die in Untersuchung genommene Sorte dem Muster der Scala, das 0,1 Normalultramarin enthält, am ähnlichsten, so würde man diesen Ultramarin als 7grädigen bezeichnen.

Etwas einfacher sind folgende Verfahrensarten.

Guimet empfiehlt 0,1 Grm. von der zu prüfenden Sorte des Ultramarin abzuwägen, und zu einer jeden die 6fache Menge, also 0,6 Grm. feinste Schlämmkreide zuzusetzen und genau zu vermengen. Die nach diesem Zusatze am tiefsten erscheinende Probe ist natürlich die beste, werthvollste. Wenn man ein vergleichendes Maass für den Werth der einzelnen Sorten haben will, so muss man einer jeden so viel vom genannten Weiss zusetzen und innig damit mengen, bis alle die gleiche Farbentiefe zeigen, dann die Proben, bei deren Mengung man jeden Verlust zu vermeiden hat, abwägen. Die schwerste, das meiste Weiss ertragende, ist die beste, und das Verhältniss der Gewichte giebt annähernd die Verhältnisse der Werthe.

Barreswill verändert das im Princip ganz gleiche Verfahren, wie folgt: Er wägt 2 Portionen künstlich durch Fällung erzeugten schwefelsauren Baryt, jede von 20 Grm., und bringt sie in 2 Reibschalen. Von den zu prüfenden Ultramarinsorten wägt er $^1/_2$ bis 1 Grm., aber von jeder gleichviel, auf 2 Uhrgläsern. Nun setzt er von der ersten Sorte eine gewisse Menge zu dem Barytpulver und mengt innig durch Reiben damit, bis ein gleichmässig hellblaues Gemenge entstanden. Mit der anderen Sorte macht er es auf ähnliche Weise, bis die beiden Pulver möglichst gleich sind. Durch Zurückwägen der gebliebenen Reste findet er den Verbrauch an jedem der Ultramarine, welcher im umgekehrten Verhältnisse zur Güte derselben steht.

Ausser dem Farbenreichthume kommen aber noch wichtige andere Eigenschaften in Betrachtung, zu deren Prüfung *W. Büchner* sich folgender Methoden bedient.

Die Alaunbeständigkeit, d. h. Unveränderlichkeit in Alaunlösung, erforderlich sowohl beim Färben der Papiermassen als zuweilen beim Zeugdrucke. Es werden 0,05 Grm. Ultramarin abgewogen, in ein Reagenzcylinderchen gebracht und ein gemessenes Volum kalter gesättigter Alaunlösung darüber gegossen und öfter damit geschüttelt. Mit allen Sorten, die verglichen werden sollen, wird auf ganz gleiche Weise verfahren. Aus der Dauer, die zur Zerstörung der Farbe nöthig ist, wird auf die Güte geschlossen. Erwärmung der Gläser in einem Wasserbade beschleunigt den Vorgang, auch Zusatz warmer Leimlösung, die gelatinirt und den Ultramarin suspendirt erhält, fördert. Gröbere Ultramarinsorten widerstehen länger als feinere, es ist daher der Versuch auf Farbenreichthum, welche Eigenschaft zumeist von der Feinheit abhängt, vorerst vorzunehmen.

Die Druckfähigkeit hängt mit ab von der Feinheit, da gröbere Pulver leichter sich am Boden der Farbmischung mit Eiweisslösung etc. absetzen und die Streichmesser der Walzdruckmaschinen leichter verderben. Es hilft die Betrachtung des Pulvers mit der Loupe zu einem vorläufigen Urtheile, Einreiben mit dem Finger auf Postpapier soll keine gröbern Theile spüren lasssn, und es soll nach dem Abklopfen des Pulvers ein deutlich blauer Fleck bleiben. Am besten prüft man die Feinheit durch Einwirken auf ein polirtes Messingblech, das dadurch nicht geritzt werden darf.

Der Leimbedarf, um zu Anstrichfarben gebraucht werden zu können, ist bei verschiedenen Ultramarinen verschieden. Man wägt, um diese Eigenschaft zu ermitteln, einige Gramm Ultramarin und eine gewisse Menge trocknen Leim, löst letztern in einem gewissen Volum heissen Wassers und rührt von dieser Lösung zu dem Ultramarin, bis man die rechte Consistenz hat, und macht nun Anstriche. Die Flüssigkeit, welche nicht gebraucht worden, wird zurückgemessen und aus ihrem Volum der

Leimverbrauch bestimmt. Zugleich wird der trockne Anstrich geprüft, ob sich nichts mit dem Finger von demselben abreiben lasse.

Die Satinirfähigkeit des Ultramarins, für Buntpapierfabrikation wichtig, wird geprüft durch Bürsten eines Leimanstrichs auf Papier. Nicht alle Ultramarine sollen Glanz annehmen.

Die Haltbarkeit des Ultramarins gemischt mit Eiweisslösung ist nicht für alle Sorten die gleiche. Einige Sorten sollen mit Eiweiss gemengt nach 12 Stunden schon, namentlich im Sommer, dickliche Mischung geben und stark Schwefelwasserstoff entwickeln. Ein Ultramarin mag befriedigen nach *Demer*, wenn er mit gleicher Menge Eiweiss und der 5fachen Menge lauwarmen Wassers gemischt und während 18 Stunden in einer Temperatur von 20° C. stehen gelassen nicht eine steife, dicke Masse bildet und nur sehr wenig nach Schwefelwasserstoff riecht.

Anilinfarben. Die Anilinfarben werden vielfach mit Zucker, Dextrin, verschiedenen Salzen etc. verfälscht.

Mineralische Substanzen können leicht durch Einäschern bestimmt werden. Zucker ist in verschiedener Weise nachzuweisen; in manchen Fällen kann die Loupe oder das Mikroskop Aufschluss geben, in andern Fällen, bei groben Fälschungen, ist schon beim Verbrennen der Geruch nach verbranntem Zucker wahrzunehmen. Manchmal genügen die genannten Proben nicht und man ist dann genöthigt, den Zucker vom Farbstoffe zu trennen. Bei gewissen Producten (Fuchsin etc.) kann der Farbstoff mit Aether-Alkohol ausgezogen werden, während der Zucker zurückbleibt und in bekannter Weise nachzuweisen ist. Zweckmässig ist es, den Farbstoff aus seinen Lösungen durch Wolle oder Seide vollständig auszuziehen oder denselben mit einem Salze (z. B. Kochsalz) niederzuschlagen. Diese Operationen werden sich beinahe immer anwenden lassen; man erhält in dieser Weise den Farbstoff vom Zucker, welch letzterer gelöst bleibt, getrennt und kann in der Lösung den Zucker wie üblich nachweisen, wenn nöthig auch quantitativ bestimmen.

Dextrin wäre in ähnlicher Weise wie Zucker aufzusuchen. Der Farbstoff wird aus einer Lösung durch Seide, Wolle oder Salze entfernt, die Dextrinlösung mit Schwefelsäure in Stärkezucker übergeführt und letzterer durch Titration bestimmt.

Holz-, Braunkohlestückchen, die in gewissen Fällen als Verfälschungen vorkommen sollen, werden leicht nachzuweisen sein. Man braucht einen mit derartigen Körpern vermischten Farbstoff nur mit Wasser oder Alkohol zu behandeln, wodurch diese Verunreinigungen unlöslich zurückbleiben und mit der Loupe, in den meisten Fällen wohl mit blossem Auge zu erkennen sind.

Nicht selten kommt vor, dass Safranin mit Fuchsin vermischt wird. Die Erkennung des Fuchsin im Safranin ist ziemlich einfach. Safranin wird mit Säuren blau, Fuchsin unter denselben Umständen gelb. Wenn somit Safranin mit Säure behandelt wird, so erhält man eine blaue Lö-

hält, wird mit schwach saurem Wasser geschüttelt. Nach kurzer Zeit bemerkt man einen fein suspendirten, grünblauen Niederschlag, der sich nach einigen Stunden vollständig absetzt und die Reaction des Pseudotoluidins scharf hervortreten lässt.

Eine Reaction von ausserordentlicher Schärfe besteht auch darin, ein Baumwollgewebe mit einer schwachen Lösung der salzsauren Salze zu imprägniren und bei circa 20° der Luft auszusetzen. Nach Verlauf einiger Stunden färbt sich der Stoff rosa, wenn Pseudotoluidin zugegen ist.

Toluidin und **Pseudotoluidin.** Eine Lösung dieser beiden Körper in Schwefelsäure färbt sich mit Salpetersäure roth; je mehr Toluidin vorhanden ist, um so mehr zieht sich die Färbung ins Violette; sie wird im Gegentheil um so gelber, je grösser die Menge des vorhandenen Pseudotoluidins ist. Diese Reaction ist noch deutlich, wenn mindestens 15% Toluidin im Gemische sind. Ist weniger Toluidin vorhanden, so muss man die oxalsauren Salze darstellen. Das Toluidinsalz ist in Aether schwerer löslich und kann dadurch vom Pseudotoluidinsalze getrennt werden.

Pseudotoluidin in Toluidin kann durch die Chlorkalkreaction erkannt werden, welche in einer intensiv violetten Färbung besteht.

Eine ziemlich leicht auszuführende Trennungsmethode von Toluidin und Pseudotoluidin giebt *R. Bindschedler* an. Man löst in 250 C.C. kochendem Wasser 25 Grm. Oxalsäure, setzt 60 C.C. concentrirter Salzsäure zu und giesst langsam 100 Grm. kaustisches Toluidin ein, erhitzt nochmals zum Kochen und lässt unter beständigem Umrühren auf 60° erkalten und filtrirt rasch den krystallinischen Niederschlag ab. Der Niederschlag gepresst und mit etwas Wasser gewaschen, giebt durch Zersetzen mit Natronlauge und Destillation krystallisirtes Toluidin (Sm: P. 45°).

Zu dem erkalteten Filtrate setzt man unter Umrühren weitere 20 Grm. Oxalsäure, wodurch der krystallisirte Niederschlag vermehrt wird; derselbe besteht aus einem Gemische von oxalsaurem Toluidin und oxalsaurem Pseudotoluidin. Ist die Flüssigkeit vollständig erkaltet, so wird nach heftigem Umrühren eine Probe derselben filtrirt. Giebt diese auf Zusatz einiger Tropfen Oxalsäurelösung beim Schütteln durchaus keine Abscheidung mehr, so wird die ganze Menge Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat mit Natronlauge destillirt und das vom Wasser abgehobene Destillat rectificirt. Das erhaltene Pseudotoluidin ist beinahe chemisch rein. Vortheilhafter ist es, auf etwas grössere Mengen zu arbeiten.

Nach *Rosenstiehl* werden die beiden Toluidine quantitativ auf folgende Weise getrennt und bestimmt. 0,2 Grm. des Gemenges der beiden Basen werden in 80 Grm. alkoholfreiem Aether gelöst und nun aus einer Bürette eine Lösung von Oxalsäure in Aether (1,062 Grm. als wasserfrei berechnet in 250 C.C. Aether) so lange zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Jeder verbrauchte C.C. Oxalsäurelösung entspricht 0,005 Grm. Toluidin. Zweckmässig bringt man ein blaues Lacmuspapier in die Flüssigkeit, welches sich roth färbt, wenn alles Toluidin in das

saure oxalsaure Salz übergeführt ist. Die Bestimmung beruht darauf, dass das einzige saure Toluidinsalz bei 15° C. erst in 6660 Theilen Aether löslich ist, während das Pseudotoluidin ein neutrales und saures Salz mit der Oxalsäure giebt, welche sich in 267 resp. 200 Theilen Aether lösen und beide Lacmus röthen. Man kann auch zu dem Basengemenge Oxalsäurelösung im Ueberschuss zufügen, den Niederschlag filtriren, mit wenig Aether waschen, das Filtrat verdampfen, den Rückstand in Wasser lösen und mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge titriren. Die Differenz giebt die von dem Toluidin beanspruchte Menge Oxalsäure an.

Anilin, Toluidin und Pseudotoluidin. Die Trennung gründet sich auf verschiedene Löslichkeit der sauren Oxalate in Aether. Man löst das zu prüfende Anilinöl in ungefähr seinem 400fachen Gewichte alkoholfreiem Aether und fügt zur Lösung soviel einer ätherischen Oxalsäurelösung, um die Gesammtmenge der Basen in saure Salze überzuführen. Man lässt circa 12 Stunden stehen, bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn mit etwas Aether.

Die Lösung enthält das Pseudotoluidin; um dasselbe zu constatiren. destillirt man ungefähr $^3/_4$ des Aethers ab, schüttelt die zurückbleibende Lösung mit etwas Natronhydrat, um die Oxalsäure zu neutralisiren; in der ätherischen Schicht kann das Pseudotoluidin durch Chlorkalk und angesäuertes Wasser nachgewiesen werden. (Violette Färbung.)

Der Niederschlag besteht aus den Salzen des Anilins und des Toluidins; wie diese beiden zu erkennen sind, ist bereits früher erwähnt worden.

Auch kann, nachdem die Basen in Freiheit gesetzt sind, eine Trennung durch die von *Merz* und *Weith* angegebene Methode ausgeführt werden. Man führt in die Acetverbindungen über, löst diese in vier Theilen Eisenessig und versetzt die Lösung mit dem 20fachen Volumen Wasser; Acettoluid wird niedergeschlagen, während Acetanilid gelöst bleibt. Durch alkoholisches Kali können die Acetverbindungen wieder zersetzt werden.

Dimethylanilin wird viel zur Fabrikation von Anilinviolett (Methylviolett) gebraucht. Es wird dargestellt durch Erhitzen von Anilin, Holzgeist und Salzsäure unter Druck und bildet eine ölige Flüssigkeit.

Als Verunreinigung kann es namentlich Anilin enthalten, welcher Körper mit der Chlorkalkreaction leicht nachzuweisen ist. Auch giebt ein anilinhaltiges Dimethylanilin mit Schwefelsäure einen krystallinischen. weissen Niederschlag von Anilinsulfat.

Die genannten Basen und einige andere, welche zur Erzeugung von Anilinfarben ebenfalls benutzt werden, geben mit unten stehenden Reagentien Reactionen, die zu ihrer Unterscheidung charakteristisch sind.

Die Reagentien sind:

	Chromsäure	Iodsäure	Chlorkalk	Chlorkalk und Essigsäure	Salpetersäure
Anilin C_6H_7N	Reines Blau.	Blau, wird fest, die Farbe geht in Violett, dann in Braunschwarz über.	Nach und nach gelb, grün, blau, (bei Zusatz von Essigsäure) roth, dann Entfärbung.	Wie Chlorkalk.	Blau.
Toluidin C_7H_9N	Fuchsinroth, später violett.	Wird fest. Fuchsinrothfärbung.	Wenig intensives Orangeroth.	Röthliche Färbung.	Fuchsinroth, dann violett, endlich mahagonifarbig.
Pseudotoluidin C_7H_9N	Zuerst braun, dann rein blau.	Wird fest, dann blau, grün, endlich schwarzer Niederschlag.	Orangebraun.	Schönes Violett.	Successiv orange, braun, violett, endlich mahagonifarbig.
Dimethylanilin $C_6H_5(CH_3)_2N$ $=C_8H_{11}N$	Orangeroth, nach und nach ins Orangebraun übergehend.	Schmutzig violett, ins Rothbraunviolett übergehend.	Zuerst keine Reaction, dann gelbliche Färbung.	Schmutzig orangegelb mit grünblauen Rändern.	Fuchsinroth, ins Feurigorange ziehend.
Diphenylamin $(C_6H_5)_2HN$ $=C_{12}H_{11}N$	Blau mit leicht röthlichem Schein.	Schönes Dunkelgrün.	Schwaches Orangebraun.	Lebhaftes Gelb.	Blau, welches sich nach und nach entwickelt.
Methyldiphenylamin $(C_6H_5)_2CH_3N$ $=C_{13}H_{13}N$	0. Etwas concentrirter: Verkohlung. Setzt man zuerst etwas H_2SO_4 hinzu: intensiv carmoisinroth.	0. Mit etwas H_2SO_4 carmoisinroth (wie Chromsäure).	—	Schmutzig rothbraun.	Intensiv Rothviolett; die Färbung geht nach und nach in Schmutziggrünlichbraun über.

Eine noch Schwefelsäure enthaltende, ziemlich concentrirte Lösung von Chromsäure: man löst in einem Uhrglase die zu untersuchende Base in einem Ueberschusse von mit ihrem Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure (diese verdünnte Säure zeigt 50—51° Bé) und setzt nachher 1 oder 2 Tropfen Chromsäurelösung hinzu; nach kurzer Zeit färbt sich die Mischung; sollte die Färbung nicht stark genug hervortreten, so setzt man noch etwas Chromsäure hinzu.

Eine wässerige Lösung von Iodsäure: bei Zusatz der Base gesteht oft die Mischung zu einer festen Masse, in Folge von Bildung einer unlöslichen oder schwerlöslichen Verbindung.

Eine wässerige Lösung von Chlorkalk: der nachherige Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Essigsäure bewirkt oft eine Veränderung der Farbe.

Rauchende Salpetersäure: die Base wird in der verdünnten Schwefelsäure von 51° Bé. gelöst und hierauf 1 oder 2 Tropfen rauchende Salpetersäure zugesetzt.

Phenol, Carbolsäure (C_6H_6O). Das Phenol kommt als ölige, mehr oder weniger dunkel gefärbte Flüssigkeit, oder auch in Krystallen von weisser, röthlicher bis dunkelrothbrauner Farbe im Handel vor.

Die flüssigen Sorten enthalten meistens neutrale Theeröle, Wasser etc. Reines Phenol löst sich in etwa seinem 20fachen Gewichte Wasser, leichter in alkalischen Laugen. Eine wässerige Lösung von Eisenchlorid ertheilt ihm eine blaue Färbung, welche um so intensiver, je reiner das Phenol ist; mit Chlorkalk und Ammoniak versetzt, nimmt Phenol eine blaue Färbung an.

Eine blaue Farbe wird ferner erhalten, wenn Phenolammoniak mit unterchlorigsaurem Natron oder Kalk erwärmt wird, ebenso beim Behandeln mit Brom, beim Kochen mit Iod oder Chlorwasser, beim Kochen mit Bariumsuperoxyd, beim Stehen an der Luft.

Dampft man einen Tropfen des zu prüfenden Phenols mit etwas concentrirter Salpetersäure zur Trockne ein, so erhält man einen bitter schmeckenden Rückstand (Pikrinsäure), welcher mit Cyankalium zerrieben in heissem Wasser sich mit rother Farbe auflöst. (Hierbei darf man nicht unberücksichtigt lassen, dass noch eine Menge anderer Substanzen in ähnlicher Weise mit Salpetersäure Pikrinsäure liefern.)

Eine sehr empfindliche Reaction auf Carbolsäure ist nach *Plugge* salpetrige Säure; Spuren davon färben sich mit Phenol intensiv roth (grössere Mengen salpetriger Säure machen die Reaction undeutlich); am besten benutzt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche Spuren von salpetriger Säure enthält.

Löst man Quecksilber in gewöhnlicher, rauchender Salpetersäure und verdünnt mit 2 Volumen Wasser, so erhält man das Millon'sche Reagens. Versetzt man eine Carbolsäurelösung mit 5 bis 10 Tropfen desselben, erhitzt zum Kochen und setzt vorsichtig tropfenweise so lange

Salpetersäure zu, bis die beim Sieden entstandene Fällung verschwunden ist, so wird die Flüssigkeit schön roth gefärbt.

Landolt benutzt als Reagens Bromwasser. Wird dasselbe im Ueberschusse zu einer Phenollösung gesetzt, so entsteht sofort ein gelblichweisser, flockiger Niederschlag von Tribromphenol. Da andere Körper analoges Verhalten zeigen, so behandelt *Landolt* das auf einem Filter gesammelte und ausgewaschene Tribromphenol mit Natriumamalgam und Wasser bei gelindem Erwärmen. Setzt man zur Flüssigkeit Schwefelsäure, so scheidet sich Phenol in öligen Tropfen ab, das leicht an seinem Geruche zu erkennen ist. (Diese Methode kann zum Nachweis von Phenol in Brunnenwasser und in Harn etc. gebraucht werden.)

Die technische Werthbestimmung der Carbolsäure kann in folgender Weise vorgenommen werden. Man hat einen graduirten Glascylinder mit eingeriebenem Stöpsel von ungefähr 200 C. C. Inhalt. Man bringt eine abgemessene oder abgewogene Quantität der zu untersuchenden Carbolsäure in den Cylinder und fügt eine Lösung von kaustischem Natron hinzu. Man schüttelt gut um und lässt ruhig stehen. Phenol hat sich im Natronhydrat gelöst, während Verunreinigungen, also namentlich schwere Steinkohlentheeröle, ungelöst bleiben. Die Quantität derselben kann durch Ablesen ziemlich genau ermittelt werden.

Statt der Natronlauge kann auch Wasser angewandt werden, nur ist dasselbe in grösserer Quantität zuzugeben (25—70 Theile vom Phenol), weil sein Löslichkeitsvermögen für Carbolsäure bedeutend geringer ist, als dasjenige des Natronhydrats. Bei dieser Gelegenheit kann man sich auch leicht reine Carbolsäure verschaffen. Fügt man nämlich zur wässerigen Lösung Kochsalz, bis dasselbe nicht mehr aufgenommen wird, so scheidet sich der grösste Theil des Phenols als Oel ab und wird durch Abheben und Destilliren mit Kalk in weissen Krystallnadeln erhalten.

Eine andere Methode zur Prüfung der Carbolsäure auf ihren Handelswerth ist von *Schödler* vorgeschlagen worden. Er erwärmt 2—3 Grm. des betreffenden Phenols auf dem Wasserbade, fügt vorsichtig ein gleiches Quantum concentrirte Schwefelsäure hinzu und lässt das Gemisch bei 50—60° stehen. Nach einiger Zeit verdünnt er, sättigt mit $BaCO_3$ und filtrirt. Das Filtrat (phenolsulfosaurer Baryt) wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das $BaSO_4$ ausgewaschen, getrocknet, nach dem Glühen gewogen und auf Carbolsäure berechnet.

Diese Methode bietet gewisse Schwierigkeiten, so dass sie kaum in der Praxis ansgedehntere Anwendung finden wird. So namentlich ist die Darstellung der Monosulfosäure nicht so einfach, da unter Umständen ein Theil Phenol unzersetzt im Gemische bleiben kann, während in andern Fällen Disulfosäure entsteht, wodurch jeweils ungenaue Resultate hervorgehen.

Andere Methoden bieten ebenfalls keine besonderen Vortheile. So will *Leube* die Carbolsäuremenge in einem Rohphenol colorimetrisch be-

stimmen. Er benutzt Lösungen von 0,25; 0,20; 0,15; 0,10 Grm. in je 10 Tropfen Eisenchloridlösung, bereitet sich hierauf eine Lösung des zu untersuchenden Phenols, versetzt einen gewissen Theil der Lösung mit 10 Tropfen derselben Eisenchloridlösung und vergleicht die Nüancen.

Auf grosse Genauigkeit kann diese Methode kaum Anspruch machen, denn es verändern sich die Nüancen der Eisenchlorid-Carbolsäurelösungen ziemlich rasch, und überdies können Unreinigkeiten, die mit Eisenchlorid ebenfalls Farbenreactionen geben, störend auf die Resultate einwirken.

Koppeschaar bestimmt die Carbolsäure maassanalytisch, indem er eine bekannte Lösung derselben mit einem Ueberschusse von Bromwasser oder einer Lösung von Bromnatrium und bromsaurem Natron in Salzsäure versetzt und nach Bildung des Tribrombenzols das Ganze in ein Becherglas zu einer bekannten Menge Iodkaliumlösung bringt und das vom Ueberschusse des Broms ausgeschiedene Iod mit unterschwefligsaurer Natronlösung titrirt. Die Bromlösung, am einfachsten wohl Bromsalzsäure statt des obigen Salzgemenges, muss vorher mit der Iodkaliumlösung volumetrisch verglichen werden.

Zur Unterscheidung des Buchenholztheerkreosots von dem Steinkohlentheerkreosot löst man nach *Böttger* einen Tropfen in 40 C. C. destillirtem Wasser und fügt ein paar Tropfen conc. Eisenchloridlösung hinzu. Tritt schmutzigbraungelbe Färbung ein, so war Buchenholztheerkreosot vorhanden; färbt sich die Flüssigkeit hingegen nach einigen Minuten schwach bläulichviolett, so war Steinkohlenphenol vorhanden.

Salicylsäure ($C_7H_6O_3$). Im Grossen durch allmähliches Erhitzen von carbolsaurem Natron auf 220^0 unter Ueberleiten von Kohlensäure als salicylsaures Natron erhalten. Dasselbe wird in Wasser gelöst, durch Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Salicylsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Dieselbe krystallisirt in farblosen, nadelförmigen Prismen, schmilzt bei 156^0 C. und sublimirt, unter theilweiser Zersetzung in Kohlensäure und Carbolsäure. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether, ist jedoch schwer löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur (1 : 1800).

Zur Prüfung auf ihre Reinheit löst *Kolbe*, der Entdecker der künstlichen Salicylsäure, etwa 0,5 Grm. derselben in der zehnfachen Menge starken Alkohol und lässt die Lösung in einem Uhrglase langsam verdunsten. Der an dem Rande des Uhrglases sich bildende Ring von Salicylsäurekrystallen ist rein weiss, wenn die Säure rein und umkrystallirt war, hingegen gelblich oder gelb bei blos präcipitirter Säure. Ist sie mehr oder weniger braun gefärbt, so hat man es mit einem unreinen, für medicinische Zwecke unbrauchbaren Präparate zu thun.

Nach *Hager* bildet reine Salicylsäure, mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, eine farblose Lösung; weniger reine Säure und selbst

solche, die nach der *Kolbe*'schen Probe sich als rein erwiesen, giebt zuweilen gelbliche, gelbe bis braungelbe Lösungen.

Qualitativ verhält sich die Salicylsäure der Carbolsäure ähnlich. Mit Bromwasser bildet sie ebenfalls Tribromphenol. Die Reaction mit dem *Millon*'schen Reagens tritt noch in Lösungen ein, die nur ein Milliontel Säure enthalten. Ein Theil Säure in hunderttausend Theilen Wasser färbt sich mit Eisenchloridlösung momentan intensiv violett.

Rohanthracen. Seit das Anthracen als Ausgangssubstanz für die Darstellung des Alizarins ein so bedeutender Handelsartikel geworden, ist es natürlich für Käufer wie Verkäufer von der grössten Wichtigkeit, den Gehalt an reinem Anthracen in käuflichem zu kennen und schnell und genau zu bestimmen. Die zuerst vorgeschlagenen Methoden gründen sich auf die Anwendung von Alkohol oder von Schwefelkohlenstoff. Bei der Alkoholprobe werden 20 Grm. Rohanthracen mit 150 C.C. Alkohol (von 0,825—0,840 Dichte) in der Siedehitze behandelt; nach dem Erkalten auf 15° C. filtrirt man die ausgeschiedene Masse und wäscht sie mit gleichstarkem Alkohol so lange, bis das Filtrat 400 C.C. ausmacht. Hierauf trocknet man bei 100° C. und wägt. Die gefundene mit 5 multiplicirte Zahl nimmt man als Gewichtsprocente reines Anthracen an.

Nach der Schwefelkohlenstoffmethode übergiesst man 20 Grm. Rohanthracen in einer Flasche mit 60 C. C. Schwefelkohlenstoff, verschliesst die Flasche und schüttelt gut um; nach längerem Stehen bringt man den Flascheninhalt auf ein Filter, das man zur Verhütung von Schwefelkohlenstoffverdunstung mit einer Glasplatte bedeckt. Die Flasche selbst wäscht man mit 60 C. C. Schwefelkohlenstoff nach und giesst die Flüssigkeit ebenfalls durch das Filter. Ist alle Flüssigkeit abgelaufen, so faltet man das herausgenommene Filter schnell zusammen und presst zwischen Filtrirpapier die letzten Antheile Schwefelkohlenstoff möglichst vollständig aus. Die bei 100° getrocknete Masse bringt man alsdann zur Wägung und sieht wieder die erhaltene Zahl (nach Multiplication mit 5) als Gewichtsprocente reinen Anthracens an.

Die beiden beschriebenen Methoden können nicht als zuverlässig empfohlen werden, indem die beiden angewandten Lösungsmittel Alkohol und Schwefelkohlenstoff einentheils selber Anthracen lösen, anderntheils aber die verunreinigenden, höhern Kohlenwasserstoffe wie Pyren, Chrysen nur unvollständig ausziehen, und wenn auch diese beiden entgegengesetzten Uebelstände sich unter Umständen ziemlich compensiren können, so kann doch von analytischer Genauigkeit nicht die Rede sein. Immerhin ist doch noch der Schwefelkohlenstoffmethode im Vergleich zur Alkoholmethode der Vorzug zu geben, indem Schwefelkohlenstoff die fremden Verunreinigungen besser und schneller extrahirt; beim Operiren mit Alkohol findet man aus dem entgegengesetzten Grunde in der Mehrzahl der Fälle zu hohe Resultate.

Luck war es zuerst, der einen andern Weg betrat, um zur Bestim-

mung des Anthracens zu gelangen und bot sein Verfahren in der ausgebildeten Form auch bald vollkommen genügende Genauigkeit dar. Er bestimmt das Anthracen in Form von Anthrachinon, welche Umwandlung er durch ein energisches Oxydationsmittel vornimmt. Dieses letztere, nämlich Chromsäure CrO_3, führt das Anthracen bei genügender Einwirkung in das beständige Chinon über; die beigemischten fremden Kohlenwasserstoffe hingegen werden dadurch in Säuren verwandelt oder überhaupt in Körper, die in verdünntem Alkali löslich sind. Auf diese Art gelingt eine Trennung leicht; die Operation selbst wird auf folgende Weise ausgeführt: Man löst 1 Grm. der wohl gemischten Rohanthracenprobe in 45 C.C. Eisessig in einem 500 C.C. fassenden Kolben unter Kochen auf, bis eine klare, gelbbraune Lösung entstanden ist; ein aufgesetztes Rohr dient dabei als Rückflusskühler. Sollten dem Anthracen allenfalls erdige Substanzen oder andere Unreinigkeiten z. B. Kohle beigemischt sein, die in Essigsäure unlöslich sind, so filtrirt man kochend heiss davon ab und wäscht das Filtrum mit heissem Eisessig nach. Zur siedend heissen Flüssigkeit giebt man nun tropfenweise eine Lösung von 15 Grm. Chromsäure in 10 C.C. Wasser und 10 C.C. Eisessig. Der Zusatz der Chromsäurelösung zu der im steten Kochen erhaltenen Anthracenlösung soll zwei Stunden in Anspruch nehmen und nach Beendigung desselben soll die Gesammtflüssigkeit noch weitere zwei Stunden im Sieden erhalten werden, so dass also die ganze Operation 4 Stunden in Anspruch nimmt. Man lässt nun den Kolbeninhalt 12 Stunden stehen, versetzt ihn dann mit 400 C.C. kaltem Wasser und lässt abermals 3 Stunden stehen. Das ausgeschiedene Anthrachinon wird filtrirt und nach einander mit destillirtem Wasser, schwach alkalischem Wasser und heissem Wasser ausgewaschen, alsdann in eine kleine Porzellanschale gespült und in derselben bei 100° C. getrocknet. Dasselbe wird jetzt in der Schale mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 1,88 spec. Gew. auf dem Wasserbade 10 Minuten lang auf 100° C. erhitzt, alsdann in eine flache Schale gebracht und an einem feuchten Orte zum Wasseranziehen 12 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit werden 200 C.C. Wasser zugefügt, das abgeschiedene Anthrachinon abfiltrirt und ganz wie vorhin angegeben ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Alsdann wird dasselbe durch Erhitzen der Schale vollständig verflüchtigt und letztere mit der rückständigen Asche und wenig Kohle zurückgewogen, die Differenz bildet das Gewicht des resultirenden Anthrachinons, welches mit 0,8556 multiplicirt das Gewicht des Anthracens liefert.

Das erhaltene Anthrachinon soll ein schönes blass hellgelbes Ansehen besitzen. Zieht die Farbe mehr ins Orange, so ist auf die Gegenwart von Phenanthrachinon zu schliessen. Für den Fall nun, dass das Anthrachinon überhaupt nicht in befriedigender Reinheit ausgefallen ist, hat *Luck* früher, statt der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, folgendes Verfahren vorgeschlagen: Man spritzt das ausgewaschene Chi-

non vom Filtrum vorsichtig in eine kleine Porzellanschale, fügt etwa 1—2 C. C. Natronlauge hinzu, dann 1 C. C. conc. Kaliumpermanganatlösung und kocht damit unter Umrühren etwa 5 Minuten lang. Findet Entfärbung der Chamäleonlösung statt, so setzt man eine neue Quantität hinzu, und wiederholt dies so lange, bis nach 5 Minuten langem Kochen die Flüssigkeit stark roth gefärbt bleibt. Hierauf lässt man etwas erkalten und bringt dann tropfenweise verdünnte H_2SO_4 hinzu, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Man giebt jetzt in die noch warme Flüssigkeit einige Krystalle von Oxalsäure zur Zerstörung der überschüssigen Uebermangansäure und Lösung des ausgeschiedenen braunen Mangansuperoxydhydrats. Dann filtrirt man, wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction, hierauf mit heisser, sehr verdünnter Natronlauge und zuletzt wieder mit Wasser. Dann trocknet man und wägt das Anthrachinon, das nun völlig rein.

Nach *Versmann* giebt die Methode von *Luck* keine genauen Resultate. Kocht man nach demselben ein Handelsanthracen mit Chromsäurelösung und lässt es einige Stunden stehen, so scheiden sich Krystalle von fast reinem Anthrachinon ab, setzt man dann Wasser zu, so fällt ein amorphes Pulver nieder, welches in den meisten Fällen gar kein Chinon ist und von welchem ein Theil durch Kaliumpermanganat und Kalilauge entfernt werden kann. Nach diesem Verhalten ist es nach *Versmann* richtiger, die Krystalle und das Pulver gesondert zu bestimmen und letzteres nur dann als Anthrachinon zu betrachten und in Rechnung zu bringen, wenn dessen Schmelzpunkt zwischen 270° und 280° C. liegt. Der Weg, den *Versmann* zur Anthracenbestimmung vorschlägt, ist danach folgender. 1 Grm. Anthracen wird mit 15 Grm. Chromsäure, 10 Grm. Eisessig und 10 Grm. Wasser 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann 12 Stunden der Ruhe überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und abgesaugt, hierauf mit heissem Wasser gut ausgewaschen und das Filtrat auf 600 C. C. gebracht und das nach zwei Stunden abgeschiedene, amorphe Pulver ebenfalls filtrirt und ausgewaschen. Krystalle sowohl als das Pulver werden jedes für sich mit 5proc. Kaliumpermanganatlösung und Kali- oder Natronlauge, und weiter wie vorhin angegeben behandelt, dann auf Doppelfiltern abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Nach Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes wird unter Berücksichtigung des oben angegebenen Grundsatzes die Menge des Anthracens berechnet.

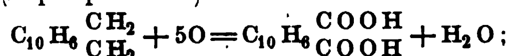
Was nun die Bestandtheile des Anthracens anbelangt, so sind darin folgende Kohlenwasserstoffe enthalten:

1.	Naphthalin . . .	$C_{10}H_8$
2.	Acenaphten . . .	$C_{12}H_{10}$
3.	Fluoren	?
4.	Phenanthren . .	$C_{14}H_{10}$
5.	Anthracen . . .	$C_{14}H_{10}$

6. Pyren . . . . $C_{16}H_{10}$
7. Chrysen . . . . $C_{18}H_{12}$
8. Reten . . . . $C_{18}H_{18}$
9. Benzerythren . . ?
10. Chrysogen . . . ?

Der erst angeführte dieser Kohlenwasserstoffe, **Naphtalin**, geht durch den beschriebenen Oxydationsprocess leicht in Naphtochinon ($C_{10}H_8O_2$) über, bei weiterer Einwirkung in Phtalsäure. Sollte eine Spur dieser Säure sich dem Anthrachinon beimischen, so wird dieselbe durch die spätere Anwendung von verdünntem Alkali sicher eliminirt werden.

Acenaphten verwandelt sich durch Einwirkung der Chromsäure in Naphtalsäure (Naphtophtalsäure):



$$C_{10}H_6\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} + 5O = C_{10}H_6\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + H_2O;$$

das Natriumsalz dieser Säure ist in Wasser leicht löslich.

Ueber das **Fluoren** ist wenig bekannt, aber da es mit Acenaphten verbunden vorkommt und wenig über 100° schmilzt, so darf wohl angenommen werden, dass es durch den Oxydationsprocess zerstört wird.

Phenanthren verwandelt die essigsaure Chromsäurelösung in Phenanthrachinon, das durch weitere Oxydation in Diphensäure $\begin{matrix}C_6H_4COOH\\C_6H_4COOH\end{matrix}$ übergeht, einen Körper, der beinahe dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt wie Alizarin und in verdünntem Alkali löslich ist.

Das **Anthracen** bedarf also nicht mehr der Erörterung; das Oxydationsproduct, Anthrachinon, widersteht absolut weiterm Angriff der Chromsäure und ist in Alkalien unlöslich.

Sehr heftig wirkt die Chromsäure auf **Pyren** ein; das hierdurch zuerst gebildete Pyrochinon wird durch fortgesetzte Einwirkung ebenfalls in eine selbst in schwachen Alkalien lösliche Substanz übergeführt.

Das durch Oxydation aus **Chrysen** gebildete Chrysochinon wird durch verlängerte Einwirkung von überschüssiger Chromsäure gleichfalls in ein in Alkali lösliches Product umgewandelt.

Das **Reten**, ein Polymeres des Acetylens, spaltet sich bei der Behandlung mit Chromsäure in der eisessigsauren Lösung; es bildet sich Dioxyretisten $C_{16}H_{14}O_2$ und die Lösung hält Phtalsäureanhydrid. Dioxyretisten, ein ziegelrothes Pulver (welches aus Alkohol in orangegelben Nadeln krystallisirt), wird von Chromsäure schwierig angegriffen und ist in verdünntem Natron unlöslich.

Indessen wird durch einen Ueberschuss von Chromsäure und durch langandauernde Einwirkung das Dioxyretisten höchstwahrscheinlich ebenfalls weiter oxydirt und in Alkali löslich gemacht.

Nach den Untersuchungen von *Lucas* wird **Benzerythren** ebenfalls bei obigem Oxydationsprocesse in einen in Alkalien löslichen Körper übergeführt.

Chrysogen, das in einigen Anthracensorten in bedeutenderen Quantitäten vorkommt, wie in andern, wird ebenfalls vollständig in Producte verwandelt, die in der alkalischen Flüssigkeit löslich sind; keine Spur bleibt unverwandelt.

In einigen Sorten von Rohanthracen findet sich ausserdem ein dunkelgrüner Kohlenwasserstoff, der sich lange nicht so gut in Eisessig löst, wie die anderen begleitenden Bestandtheile des käuflichen Productes. Er schmilzt bei 271° C. und ist äusserst schwierig zu oxydiren, wenn er nicht vollständig in Lösung ist, und selbst dann ist er sehr resistent gegenüber oxydirenden Agentien. Ob dieser Körper durch die Behandlung mit Permanganatlösung dennoch oxydirt wird, ist noch nicht untersucht worden; immerhin kommt vorläufig der Anthrachinonmethode der Umstand zu statten, dass jener Kohlenwasserstoff in Eisessig schwer löslich ist, also durch Filtration der anfänglichen eisessigsauren Lösung sich gleich zum Voraus abtrennen lässt (zudem findet er sich, wie erwähnt, nur in einigen wenigen Anthracenproben).

Zum Schlusse geben wir noch einige Beispiele von Anthracenanalysen nach den drei verschiedenen, geschilderten Methoden; man ersieht daraus, wie bedeutend die Resultate nach dem einen und andern Verfahren differiren, dass ferner die Alkoholprobe unbedingt stets zu hohe Ergebnisse liefert, und der Anthrachinonprobe nach dem Mitgetheilten wohl umsomehr der Vorzug gebührt, als sie den praktischen Verhältnissen am meisten Rechnung trägt.

Nr.	Alkohol 0,830	Schwefelkohlenstoff	Anthrachinon (Procentgehalt an reinem Anthracen.)
1.	37,782	26,375	27,810
2.	56,120	42,200	34,880
3.	43,000	33,460	28,200
4.	36,450	22,000	23,300
5.	37,340	23,500	24,000
6.	36,730	23,300	23,950
7.	35,620	19,900	22,500
8.	38,740	25,900	24,950
9.	39,150	29,400	26,200
10.	52,800	40,500	32,940
11.	73,000	56,600	39,444
12.	71,452	56,400	39,016

XIX. Capitel.

Untersuchung der Zusammensetzung organischer Verbindungen.

Organische Elementaranalyse.

§ 109. Alle organischen Verbindungen haben das Gemeinschaftliche, dass sie durch Hitze zerstört werden. Sie enthalten ohne Ausnahme Kohlenstoff. Die Zerstörung durch Hitze (wenn nicht gleichzeitig Sauerstoff zutritt) erfolgt in den meisten Fällen unter Zurücklassung von Kohlenstoff (Verkohlung). Die Erhitzung in einem Glaskölbchen und Beobachtung, dass kohlige Substanz zurückbleibt, kann daher als Merkzeichen gelten, dass man es mit einer organischen Verbindung zu thun habe. Doch zeigen nicht alle organischen Körper dies Verhalten; einige sind flüchtig ohne Zersetzung, andere werden zerstört, aber ihre Zersetzungsproducte sind ohne Rest zu lassen flüchtig. Erhitzt man eine organische Substanz, gemengt mit einem Sauerstoff abgebenden Körper, so liefert sie Kohlensäure, die durch Einleiten in Kalkwasser an dem weissen Niederschlage, den sie hervorbringt (siehe Cap. III.), erkannt wird.

Andere Bestandtheile organischer Verbindungen sind W a s s e r s t o f f und S a u e r s t o f f. Wasserstoff wird daran erkannt, dass sich beim Glühen der Substanz mit t r o c k n e m Kupferoxyd Wasser bildet. Nicht selten kommt darin S t i c k s t o f f vor, dessen Nachweisung durch Mengen der organischen Materie mit Natronkalk und Erhitzen in einem Röhrchen geschehen kann, indem hierbei Ammoniak entwickelt wird.

Die Prüfung mit Natronkalk gilt jedoch nicht für alle Substanzen; Nitrokörper z. B. entwickeln mit Natronkalk kein Ammoniak. Eine Methode von allgemeiner Anwendbarkeit besteht darin, die Substanz mit Kalium (in den meisten Fällen genügt auch Natrium) zu glühen, enthielt sie Stickstoff, so bildet sich Cyan, welches man als Berlinerblau nachweist. Zu diesem Zwecke bringt man die Substanz mit einigen Stückchen Kalium von der Grösse eines dicken Stecknadelkopfes in ein dünnes Glasröhrchen, erhitzt vorsichtig über der Flamme, l ä s s t e r k a l t e n, bringt das Röhrchen in kaltes Wasser und setzt, nachdem man von der Kohle abfiltrirt, einige Tropfen Eisenoxyd und Eisenoxydulsalzlösung hinzu, worauf dann mit Salzsäure angesäuert wird.

Einige organische Körper enthalten S c h w e f e l und P h o s p h o r; beide lassen sich finden durch Mengen der gepulverten Substanz mit 8 Theilen wasserfreiem, reinem kohlensaurem Natron und 1 Theil Salpeter und allmähliches Eintragen der Masse in einen glühenden Tiegel. Im Rückstande lässt sich, wenn die fraglichen Elemente vorhanden waren, Schwefelsäure und Phosphorsäure nachweisen (siehe Cap. III.).

Man kann auch die organische Substanz mit Natrium erhitzen und das bei Gegenwart von Schwefel gebildete Schwefelnatrium durch Nitroprussidnatrium nachweisen.

Arsen lässt sich auf dieselbe Weise durch Schmelzen mit Soda und Salpeter auffinden.

Hat man es mit sehr flüchtigen Substanzen zu thun, so oxydirt man sie nach *Carius* mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre mit oder ohne Zusatz von doppeltchromsaurem Kali.

Seltener sind Chlor, Brom oder Iod, die sich im Rückstande beim Versuche auf Stickstoffgehalt finden, wenn der Natronkalk ganz rein, d. h. chlorfrei war (siehe Cap. III.). Statt des Natronkalkes kann man sich zur Nachweisung der Halogene auch des gepulverten, reinen Aetzkalkes bedienen, mit dem die organische Substanz gemischt und in einer Röhre geglüht wird.

Ist die Substanz flüchtig, so verfährt man am besten nach *Carius'* Vorschrift, indem man sie im zugeschmolzenen Rohre mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von salpetersaurem Silber oxydirt.

Bei nicht stickstoffhaltigen Substanzen kann man auch wie bei der Stickstoffprobe verfahren. Das Natrium bildet alsdann Halogenmetall, welches sich nach dem Abfiltriren der Kohle und Ansäuern mit HNO_3 durch $AgNO_3$ leicht nachweisen lässt. Ist Stickstoff vorhanden, so ist diese Methode nur mit Vorsicht anzuwenden, da Cyansilber ebenfalls in HNO_3 unlöslich ist; man muss in diesem Falle die Cyanwasserstoffsäure durch Kochen der alkalinischen Lösung zerstören, oder durch Kochen nach dem Ansäuern verjagen; HCl, HBr und HJ entweichen unter diesen Bedingungen nicht. Schmelzen der Substanz mit Soda und Salpeter, wie bei der Schwefelprobe angegeben, ist ebenfalls zu empfehlen, nur muss man bei stickstoffhaltigen Substanzen dieselben Vorsichtsmaassregeln wie oben anwenden.

Eine sehr bequeme Methode zur qualitativen Nachweisung der Halogene ist neuerdings von *Beilstein* angegeben worden. Sie gründet sich auf die bekannte *Berzelius*'sche Reaction des Nachweises von Cl, Br, J in Mineralsubstanzen vermittelst Kupferoxyd und Phosphorsalz. Für organische Substanzen ist nur das Phosphorsalz ein störender Zusatz. Man bringt in das Oehr eines Platindrahtes etwas pulveriges Kupferoxyd, das nach kurzem Durchglühen fest am Oehre haftet. Man taucht nun dieses Kupferoxyd in die Substanz, oder bei festen Körpern streut man etwas davon auf das Kupferoxyd und bringt das Oehr in die mässig geöffnete Flamme eines Gasbrenners, nahe am unteren und inneren Rande der Flamme. Zunächst verbrennt der Kohlenstoff und es tritt ein Leuchten der Flamme, gleich darauf aber auch die charakteristische Grün-, resp. Blaufärbung derselben ein.

Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Reaction genügen die geringsten Mengen von Substanz, um mit Sicherheit Cl, Br und J darin nach-

zuweisen und an der kürzeren oder längeren Dauer der Flammenfärbung hat man einen ungefähren Maassstab für die Menge der vorhandenen Halogene. Die Reaction gelingt leicht bei allen organischen Substanzen, leichtflüchtigen sowohl wie schwerflüchtigen. Es ist jedoch nothwendig, sich stets von der Reinheit des angewandten Kupferoxyds zu überzeugen. Bei wiederholtem Gebrauche desselben bilden sich leicht schwerflüchtige Oxychloride, die beim nachherigen Anfeuchten mit Wasser die Reaction wieder geben. Man entfernt dieselben, indem man den Draht wiederholt in Salzsäure und dann in Alkohol taucht und ausglüht.

Endlich kommen vor nichtflüchtige Stoffe. die man, weil sie beim Verbrennen zurück bleiben, Aschenbestandtheile nennt. Die Zerlegung und qualitative Untersuchung eines solchen Aschenrückstandes ist nach Cap. III. vorzunehmen.

§ 110. Die **quantitative Bestimmung** des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs, Schwefels, Phosphors, Chlors, Iods und Sauerstoffs (letzteren durch den Verlust, siehe unten) geschieht durch die Verfahrensarten, die man die organische Elementaranalyse nennt.

Wir dürfen nicht übersehen, dass die Ausführung derselben nach wissenschaftlicher Methode und mit möglichster Genauigkeit geschehen muss, wenn ihr Ergebniss wirklichen Werth haben soll. Es liegt vielleicht eine solche Analyse ausserhalb des Kreises technischer Arbeiten, allein als ein unbestrittenes Hülfsmittel zur Lösung technischer Aufgaben dürfen wir die Beschreibung der hierher gehörenden Operationen und Geräthschaften nicht übergehen.

§ 111. Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Der Theil der Arbeit einer organischen Elementaranalyse, welcher die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes bezweckt, ist nichts weiter als eine Verbrennung, die auf die Weise ausgeführt wird, dass man die Verbrennungsproducte (Kohlensäure vom Kohlenstoff, und Wasser vom Wasserstoff, beide durch Sauerstoffaufnahme entstanden) auffängt, ihrer Menge nach bestimmt, und aus ihrem Gewichte, da ihr Kohlenstoff- oder Wasserstoffgehalt unveränderlich und bekannt ist, die letzteren Grundstoffe berechnet.

Die Hülfsmaterialien zur Ausführung einer solchen Analyse zerfallen

a) in solche, die Sauerstoff liefern.

Hierher gehört 1) Kupferoxyd wohl ausgeglüht und in Körnerform von beinahe Erbsengrösse. Es wird erhalten durch Ausglühen von salpetersaurem Kupferoxyd in einem hessischen Tiegel, bis alle Säure entwichen und die zurückbleibende schwarze Masse etwas zusammengebacken ist, Zerstossen derselben und Absieben des feinen Pulvers, sowie Ausscheiden der gröberen Körner.

2) Chromsaures Bleioxyd, erhalten durch Zersetzen eines löslichen Bleisalzes mit saurem chromsaurem Kali, Auswaschen des Nieder-

schlages und Glühen desselben bis zum anfangenden Schmelzen, worauf das Ganze fein gepulvert wird. Das chromsaure Bleioxyd ist nicht hygroskopisch wie das Kupferoxyd und eignet sich deshalb besonders zur genauen Bestimmung des Wasserstoffs der organischen Substanzen. Dasselbe verlangt aber zur vollständigen Verbrennung der letzteren eine höhere Temperatur wie das Kupferoxyd, weshalb man besonders am Schlusse der Operation die Hitze bedeutend verstärken muss, wodurch dasselbe Sauerstoffgas entwickelt und dadurch den etwa abgeschiedenen Kohlenstoff verbrennt. Nicht selten wird ein Gemenge von Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd zur Verbrennung angewendet; in diesem Falle kann dasselbe aber wie auch das chromsaure Bleioxyd für sich nur einmal benutzt werden.

3) Sauerstoffgas in einem Gasometer (Fig. 68*a*). Dasselbe soll chlorfrei sein und muss, ehe es zu der organischen Materie tritt, von Kohlensäure und Feuchtigkeit mittels Hindurchleitens durch hufeisenförmig gebogene, mit Chlorcalciumstücken und Aetzkalistücken gefüllte und durch Kautschukschlauchstücke mit einander luftdicht verbundene Glasröhren (Fig. 68*b*) sorgfältig befreit werden. Oft bringt man in *b* auch noch ein Gläschen mit Schwefelsäure zur Trocknung des Sauerstoffgases und zur Beobachtung der Gasentwicklung an oder schaltet U-Rohre ein, die mit Schwefelsäure getränkte Glasperlen enthalten.

b) in solche Substanzen, in welchen die gas- oder dampfförmigen Verbrennungsproducte fixirt werden.

4) Für die gebildeten Wasserdämpfe dient Chlorcalcium ebenfalls in erbsengrossen Stücken. Die Lösung des Salzes wird zur Trockne verdampft und der Rückstand so lange erhitzt, bis er eine weisse, zusammenhängende, nicht mehr Wasser abgebende Masse bildet, aber nicht geschmolzen. Diese Masse wird zerstossen, gesiebt und der Theil, welcher das rechte Korn hat, zu der Analyse angewendet. Vor seiner Anwendung muss dasselbe geprüft werden, ob es nicht alkalisch reagirt, in welchem Falle es später bei der Analyse Kohlensäure zurückhalten würde. Zeigt es alkalische Reaction, so leitet man durch die damit gefüllten Röhren mehrere Stunden lang reine Kohlensäure, wodurch der Uebelstand vollständig beseitigt wird, und verdrängt schliesslich die Kohlensäure durch einen Luftstrom.

5) Für die Kohlensäure dient Aetzkalilauge von 1,25 — 1,35 specifischem Gewichte. Durch Aetznatronlauge kann sie nicht wohl ersetzt werden, da letztere zu leicht schäumt.

5) Um sowohl Kohlensäure als Wasserdunst zu binden, Aetzkalistückchen von Erbsengrösse.

c) Der Apparat zur Erhitzung, zur Aufnahme sowohl der organischen Substanz, als der oben *a* und *b* genannten Materialien und der durch die Verbrennung gebildeten Zersetzungsproducte.

6) Zur Aufnahme der organischen Substanz, wenn sie fest, oder zwar

flüssig aber nicht flüchtig ist, dient ein **Platinschiffchen** von etwa 7 cm Länge und 7 mm Breite; oder wenn die Substanz flüssig und flüchtig ist **Glaskügelchen**, die aus einem Glasrohre vor der Lampe ausgezogen sind und in einen etwa 3 cm langen, offenen Schweif endigen. Sie sollen etwa $^1/_4$—$^1/_2$ C.C. Flüssigkeit fassen können.

7) Eine **Verbrennungsröhre** aus böhmischem, schwerschmelzbarem Glase. Dieselbe soll etwa 12 mm weit und nicht zu dünnwandig sein. Man braucht zur Analyse ein Stück von 0,7 Mtr. Länge. Dieses wird zuerst gut im Innern gereinigt, dann an einem Ende ausgezogen, wie in Fig. 68 bei *g* zu sehen ist, das dünner ausgezogene Stück soll etwa 10 cm lang, 7 mm dick und am Ende offen sein. In diese Röhre wird das Schiffchen oder die Glaskügelchen mit der organischen Substanz und das Kupferoxyd gebracht. Das Rohr ist durch einen durchbohrten Kork bei *p* mit dem nachfolgenden Apparate verbunden.



Fig. 68.

Man kann auch statt das Rohr hinten auszuziehen es mit einem gutschliessenden, durchbohrten Korke versehen; auf diese Weise kann man nach der Verbrennung das Platinschiffchen wieder herausnehmen, um allfällige Asche zu wägen, oder sogleich ein anderes Schiffchen für eine zweite Analyse einschieben.

In diesem Falle bringt man hinter das Platinschiffchen vortheilhaft eine oxydirte Kupfer-

spirale, um möglicherweise zurückdiffundirende Dämpfe zu verbrennen.

Selbstverständlich muss man hier die ganze Zeit im Luft- oder Sauerstoffstrome verbrennen.

8) Das Chlorcalciumrohr, etwa 20 cm lang, 12—15 mm weit, am einen Ende in ein enges, etwa 3 mm weites Röhrchen mündend, und zwischen dem engeren Ende und dem weiteren cylindrischen Theile mit einer kugel- und einer eiförmigen Erweiterung versehen (Fig. 68 *p q*). Der Kork bei *q* muss dicht schliessen und mit Siegellack überzogen werden. Das Röhrchen, das in demselben steckt, ist etwa 5 cm lang, 3 mm weit, auf der inneren Seite des Korks nur bis zu dessen Wandfläche reichend, und wird mit dem nachfolgenden Apparate durch Kautschukröhrchen luftdicht verbunden.

Häufig wendet man auch U-förmige Chlorcalciumröhrchen an; im Uebrigen sind dieselben ganz wie das vorstehende eingerichtet.

9) Der *Liebig*'sche Kaliapparat (Fig. 68 und Fig. 69 *t o*). Er besteht aus fünf durch Röhren mit einander verbundenen Glaskugeln. Man füllt ihn mit Kalilauge durch Eintauchen des Endes *f* (der grösseren Kugel zunächst) in ein mit der Lauge gefülltes Gläschen und Ansaugen bei *g* mittels eines daran gesteckten Saugröhrchens. Die beiden Röhrchen sind nach dem Füllen innen sorgfältig mit einem Streifen Fliesspapier zu reinigen. Die Kugel *t* Fig. 69 ist grösser als *o*, erstere, also das Röhrchen *f*, wird bei Ausführung der Analyse gegen das Verbrennungsrohr hingewendet. Der Apparat wird so weit gefüllt, dass jede der Kugeln *a b c* zu $^3/_4$ gefüllt ist und die Flüssigkeit die beiden Röhrchen, die nach den Kugeln *t* und *o* führen, ebenfalls noch halb füllt.

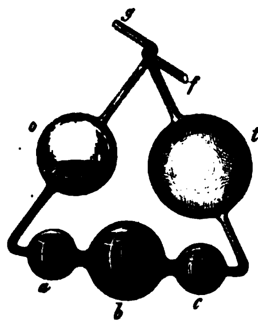


Fig. 69.

Geissler hat in neuerer Zeit einen Kaliapparat construirt, bei dem die Kugeln mit einander durch Röhren verbunden sind, welche von oben in die Kugeln hineinragen, so dass die Flüssigkeit der Kugeln sich nicht mischen kann. Die Kugeln sind, wie Fig. 70 zeigt, so angeordnet, dass der Apparat ohne Unterstützung steht. Das Gas ist hier gezwungen, die Kalilauge dreimal zu passiren, ein Herausschleudern derselben bei lebhafter Entwickelung ist fast unmöglich. Allerdings wird in diesem Apparate die Kalilauge nicht so vollständig ausgenutzt; die erste Kugel ist oft schon gesättigt, wenn die anderen noch fast reines Aetzkali enthalten; dennoch dürfte dieser Apparat dem *Liebig*'schen vorzuziehen sein. Er ist nur etwas umständlich zu füllen und zu entleeren.

10) Das hufeisenförmig gebogene Rohr *s* (Fig. 68) ist mit mit Aetzkalistückchen oder Natronkalk gefüllt, die auf beiden Seiten mit Asbest

bedeckt sind: die Korke müssen gut schliessen und mit Siegellack überzogen werden. Es dient dazu, Spuren von Wasserdampf, der aus dem Kaliapparate (Fig. 69 und 70) verdunstete, aufzufangen.

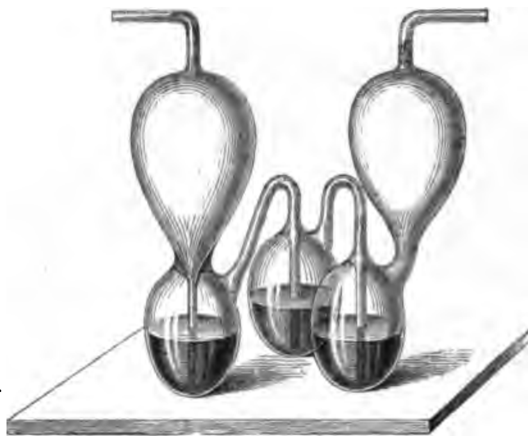


Fig. 70.

Statt dieses U-förmigen Rohres nimmt man auch vortheilhaft ein einfaches, 6—8 cm langes Röhrchen, welches ebenfalls mit Aetzkalistückchen gefüllt ist und mit dem Kaliapparate gewogen wird.

11) Der Verbrennungsofen oder Rost (Fig. 71), etwa 0,8 Mtr. lang, von Eisenblech, nebst zwei Schirmen (*m* und *n*, Fig. 68 und 72),

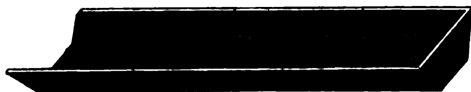


Fig. 71.

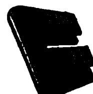


Fig. 72.

ebenfalls aus Eisenblech. Anstatt eines solchen auf Holzkohlen berechneten Rostes dienen auch vielfach Apparate für Gasheizung; es sind deren construirt von *v. Babo, Baumhauer, Heinz, A. W. Hoffmann, Erlenmeyer* und *Glaser*.

Am meisten haben sich die beiden letzteren in den Laboratorien eingebürgert.

Bei den *Erlenmeyer*'schen Oefen, wie ein solcher durch Fig. 73 dargestellt ist, kommt das *v. Babo*'sche Gestell in Anwendung; die Brenner sind *Bunsen*'sche, gewöhnlich 18—24 an der Zahl, an der oberen Oeffnung schlitzförmig, jeder mit einem besonderen Hahne und einem Ringe zur Regulirung des Luftzutrittes versehen, und auf eine 75—90 cm lange und 25 mm weite Röhre aufgeschraubt. Diese Röhre, durch welche das Leuchtgas zugeführt wird, ist in vertikaler Richtung verstellbar, so

dass man die Flamme beliebig nahe oder fern an die Verbrennungsröhre bringen kann. Diese selbst liegt in einer Rinne aus feuerfestem Thone oder in einer mit Magnesia bestreuten Eisenrinne. Die Flamme wird

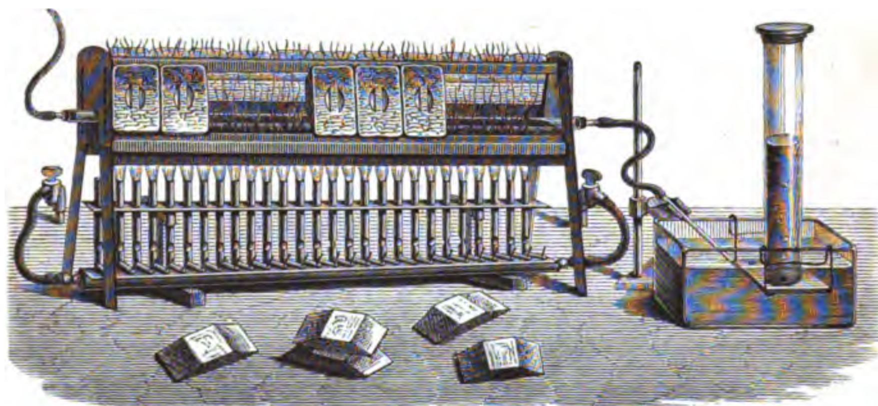


Fig. 73.

durch Thonstücke, die auf beiden Seiten der Verbrennungsröhre aufgestellt werden, zusammengehalten, sie ist dadurch gezwungen, die Röhre auch von oben zu bestreichen, und tritt schliesslich oben durch einen Schlitz aus. Auch die Eisenrinnen, in denen diese Thonstücke mit ihrem unteren Ende ruhen, sind in senkrechter Richtung verstellbar, so dass man Röhren von verschiedenem Kaliber einlegen und der Flamme eine bestimmte Richtung geben kann.

Auf dem *Glaser*'schen Ofen wird die mit einem Drahtnetze umgebene, oder einfacher auf einer Asbestunterlage ruhende Röhre mittels durchlöcherter Eisenstücke, die einen Canal bilden, theils mittelbar durch das Eisen, theils unmittelbar durch die die Löcher durchstreichenden Verbrennungsgase erhitzt. Oben ist der Ofen ebenfalls mit durchlöcherten Thonplatten bedeckt.

Bei diesem Ofen, sowie bei dem *Hofmann*'schen, wo die Erhitzung durch Thoncylinder geschieht, ist die Gefahr des Zerspringens der Röhre weit geringer als bei dem *Erlenmeyer*'schen, dagegen brauchen dieselben weit mehr Gas als letzterer.

Es sind ferner nöthig ein Kölbchen, um vor der Füllung des Verbrennungsrohres das Kupferoxyd darin aufzubewahren. Es ist mit einem Korke zu schliessen, in dessen Durchbohrung ein Chlorcalciumröhrchen steckt, damit es nicht Feuchtigkeit anziehen könne. Eine Zange, einige Kautschukröhren, Seidenschnüre, einige Büschel von frischausgeglühtem Asbeste als luftdurchlassende Propfe dienend, sindweitere Zubehörden zur Ausführung einer Elementaranalyse.

Die **Analyse** von Substanzen, die nur **Kohlenstoff** und **Wasserstoff**,

oder ausser diesen Elementen nur noch **Sauerstoff** enthalten, geschieht in folgender Weise.

α) Die Substanzen sind fest, oder, wenn flüssig, nicht für sich flüchtig. Es wird zuerst das Verbrennungsrohr gut getrocknet; dies geschieht durch Erwärmen desselben auf einem Sandbade oder über der Gasflamme, Aufstecken eines Chlorcalciumrohres und Durchsaugen von Luft durch das Chlorcalciumrohr und die erwärmte Verbrennungsröhre, in die bis an die Röhre *g* ein lockerer Pfropf aus frisch ausgeglühtem Asbeste eingeschoben ist. Nachdem man sicher ist, dass alle Feuchtigkeit entfernt ist, wird die Spitze bei *g* rasch über einer Lampe zugeschmolzen.

Das Kupferoxyd wird in einem bedeckten, hessischen Tiegel oder Kupfertiegel ausgeglüht und in dem Kölbchen, das mit einem Korke, worin ein Chlorcalciumrohr steckt, verschlossen ist, erkalten gelassen.

Die organische Substanz ist im Luftbade oder Luftwasserbade (siehe Cap. I, Seite 17) bei 120° C. so lange erwärmt worden, bis sie nach wiederholtem Abwägen keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Man bringt von derselben etwa 0,15 — 0,3 Grm. in das kurz vorher mit Salpetersäure ausgekochte und ausgeglühte Platinschiffchen.

Auf den Asbestpfropf bei *g* im Verbrennungsrohre Fig. 68 füllt man 8 — 10 cm von dem gekörnten Kupferoxyde, schiebt dann das Platinschiffchen mit der organischen Substanz sorgfältig hinein und füllt das Rohr mit Kupferoxyd voll bis 4 — 5 cm von der Mündung; auf das Kupferoxyd stopft man einen lockeren Asbestpfropf und legt nun das Rohr in den Verbrennungsofen. Das Chlorcalciumrohr *pq*, der Kaliapparat und das Kaliröhrchen *s* sind jedes für sich kurz vorher gut abgewogen worden und ersteres wird nun bei *p* mittelst eines gutschliessenden und getrockneten Korkes an das Verbrennungsrohr befestigt, *r* wird zwischen *q* und *s* durch Kautschukröhrchen eingeschaltet. Der Ofen steht hohl auf einer Backsteinunterlage. Der Trockenapparat *b* wird durch die Röhre *c* mittelst Kautschukschläuchen luftdicht mit dem zugeblasenen Ende des Verbrennungsrohres verbunden, und auf gleiche Weise dessen Verbindung mit dem Gasometer hergestellt, so dass der ganze Apparat wie Fig. 68 zeigt zusammengesetzt ist. Man überzeugt sich vom dichten Verschlusse aller Verbindungsstellen durch Nähern einer glühenden Kohle gegen die Kugel *t* des Kaliapparates. Es wird dadurch etwas Luft ausgetrieben. Entfernt man den erwärmenden Körper, so kühlt sich die Kugel wieder ab und es steigt Kalilauge in diese Kugel. Ist die Verbindung aller Theile so beschaffen, dass keine äussere Luft eintreten kann, so behält die Lauge den etwas höhern Stand in der Kugel *t*, und man schreitet in diesem Falle zur Verbrennung. Es wird zuerst die Stelle des Verbrennungsrohres, an welcher die organische Substanz liegt, nach rechts und links durch die Schirme *m* und *n* abgesperrt, dann legt man einige Kohlen an die Stelle zwischen *m* und *g* und deren so viele zwischen *n*

und *p*, dass das Rohr und das Kupferoxyd darin ins Rothglühen kommen. Nachdem man nun auch zwischen *n* und *m* etwas stärker durch Zulegen von Kohlen (die man glühend vorräthig in der Nähe haben muss) erhitzt hat (wobei zu achten ist, dass sich in der zugeblasenen Spitze nicht Feuchtigkeit anlege, was am sichersten vermieden wird, wenn man den Schlauch, der vom Trockenapparate *b* herführt, abzieht und erst dann an *g* befestigt, wenn Sauerstoff eingeleitet werden soll), entfernt man den Schirm *n* und legt wenig Kohlen an seine Stelle, und mit Zulegung von neuen allmählich gegen *m* hin fortfahrend bewirkt man die Zersetzung der organischen Substanz. Die Zersetzung muss unter allen Umständen langsam vor sich gehen; man beobachtet den Gang der Zersetzung, beziehungsweise Verbrennung, an der Geschwindigkeit, mit der sich die durch die Kalilauge hindurch strömenden Blasen von Kohlensäure einander folgen. Es darf der Fortgang der Verbrennung für richtig angesehen werden, wenn etwa alle Secunden zwei Blasen in die untern Kugeln des Apparates *z* eintreten. Wenn das ganze Rohr ins Glühen gebracht worden ist, und die Kohlensäureentwicklung nachlässt, so dass die Lauge beginnt in die Kugel *t* zu steigen, so erwärmt man unter *g* mittelst einer Kohle, bricht das spitz ausgezogene, luftdicht in den Kautschukschlauch gesteckte Ende des Verbrennungsrohres mit einer Zange ab, öffnet sehr langsam den Hahn des Gasometers und lässt unter lebhaftem Glühenderhalten des Verbrennungsrohres Sauerstoff in ganz schwachem Strome eintreten.

Ist dies einige Zeit lang geschehen und bemerkt man, dass das Platinschiffchen leer und hellrothglühend ist, so hängt man das Verbindungsrohr *c*, nachdem der Gasometerhahn geschlossen worden, aus und fügt ein einfaches Chlorcalciumrohr an dasselbe (welches gewöhnlich isolirt an dem Apparate *b* befestigt ist), saugt bei *s* durch die dort angesteckte Saugpipette etwas atmosphärische Luft durch den Apparat und nimmt nun *sr* und *pq* ab, um sie nach dem Erkalten zu wägen. Die Gewichtszunahme von *pq* ist Wasser, die von *s* und *z* Kohlensäure.

Anstatt im Platinschiffchen zu verbrennen, kann auch die organische Substanz mit dem Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd gemischt, in die Verbrennungsröhre gebracht und verbrannt werden. In diesem Falle wird das Verbrennungsrohr, welches an dem einen Ende zu einer Spitze ausgezogen ist, zuerst mit wenig geglühten Kupferspähnen oder einem lockern Asbestpfropfe beschickt, damit das später einzufüllende Kupferoxyd oder chromsaure Bleioxyd die Spitze nicht verstopfen kann. Man bringt nun zuerst mit Hülfe eines glatten Blechtrichters eine 5 bis 7 cm lange Schicht warmes Kupferoxyd aus dem noch heissen Tiegel in die Röhre und hierauf das in einem warmen Porzellanmörser hergestellte Gemenge der Substanz mit dem Kupferoxyd, spült den Mörser mit Kupferoxyd nach und füllt darauf die Röhre bis auf ca. 8 cm mit demselben an. Je flüchtiger die organische Substanz ist, je länger muss die Schicht

reines Kupferoxyd genommen werden. Durch Aufklopfen der Röhre in vollständig horizontaler Lage wird ein zum Entweichen der beim Verbrennen gebildeten Gase nothwendiger Kanal gebildet. Man erhitzt bei der Operation zuerst das vordere Ende der Röhre zum Glühen, soweit reines Kupferoxyd oder chromsaures Bleioxyd liegt, und hierauf das hinterste Ende der Röhre in gleichem Sinne, wobei durch vorgesetzte Blechschirme dafür gesorgt wird, dass die Stelle, wo die organische Substanz liegt, nicht mit erwärmt wird. Glühen beide Seiten der Röhre, so wird vom vorderen Ende anfangend, und allmählich nach rückwärts fortschreitend, das Gemenge der Substanz und des Oxydationsmittels ebenfalls zum Glühen erhitzt und die Verbrennung wie vorn beschrieben zu Ende geführt. Nach Beendigung derselben wird die Spitze am hintersten Ende der Röhre abgebrochen und Luft durch den ganzen Apparat gesaugt oder Sauerstoffgas übergeleitet, um den etwa abgeschiedenen Kohlenstoff vollständig zu verbrennen, wenn man nicht, was wohl zweckmässiger ist, vorzieht, von vorn herein die Verbrennung im Sauerstoffstrome vorzunehmen.

β. Eine flüssige und flüchtige Verbindung wird nicht im Platinschiffchen in das Verbrennungsrohr eingeführt, sondern man füllt sie in ein trocknes, gewogenes Glaskügelchen; durch Erwärmen desselben, Eintauchen der offenen Spitze, dass Flüssigkeit aufsteige, Wiedererwärmen und Eintauchen bis es beinahe gefüllt ist, Zuschmelzen der Spitze. Das Kügelchen wird äusserlich gut abgetrocknet, abgewogen, nächst der Spitze ein zarter Feilstrich gemacht, und vor die gleiche Stelle im Verbrennungsrohre geschoben, wohin im vorigen Falle das Platinschiffchen kam. Die Spitze wird vorher abgebrochen, was leicht und ohne Verlust durch den Feilstrich geschehen kann, oder das Kügelchen wird durch Hineinfallenlassen eines starken Eisenstiftes in das Verbrennungsrohr vorher zerbrochen.

Die Verbrennung wird ganz wie bei *a* geleitet, mit dem einzigen Unterschiede, dass man wegen der Flüchtigkeit der Substanz die Erwärmung zwischen *m* und *n* allmählicher vornimmt.

In ganz analoger Weise wird die Verbrennung auf den Gasöfen geleitet.

Was die Einzelheiten derselben, die Beschreibung der übrigen Oefen, sowie die andern zur Elementaranalyse vorgeschlagenen Methoden anbetrifft (*Mitscherlich*, *Baumhauer*, *Ladenburg* etc.) müssen wir auf grössere Werke verweisen: *Fehling's* oder *Wurtz*, Handwörterbuch, Artikel Analyse; *Fresenius*, Quantitative Analyse, 6. Auflage.

Die Berechnung der procentischen Zusammensetzung geschieht auf folgende Weise:

Das gefundene Wasser sei w, es enthält 11,11 % Wasserstoff, also ist

$$(100 : 11{,}11 = w : x)$$

x der Wasserstoffgehalt in der Menge Substanz die verbrannt worden.

Die Kohlensäure enthält 27,27 % Kohlenstoff, es sei k die gefundene Menge Kohlensäure, so ist

$$(100 : 27,27 = k : y)$$

y der Kohlenstoffgehalt in der verbrannten Menge der Substanz.

$x + y$ werden addirt. War m das ganze Gewicht der verbrannten Substanz und enthielt sie Sauerstoff, so ist $m - (x + y) =$ dem Sauerstoffgehalte. Es ist dabei vorausgesetzt, dass die Substanz keine Asche enthalte. Sollte dies der Fall sein, so müsste ebenfalls die Aschenmenge von m abgezogen werden, um den Sauerstoffgehalt zu erfahren.

Nun werden der gefundene Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auf hundert Theile der organischen Substanz umgerechnet.

§ 112. Analyse **stickstoffhaltiger Substanzen**, d. h. solcher, die ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickstoff enthalten.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff derselben wird ganz in derselben Weise bestimmt, wie im vorigen § angegeben ist. Eine einzige Abweichung liegt in der Füllung des Verbrennungsrohres. Die stickstoffhaltigen Körper können beim Verbrennen leicht Stickoxyd oder salpetrige Säure liefern, diese würden ohne besondere Vorkehren vom Kali absorbirt und somit als Kohlensäure in Rechnung kommen. Man verhindert dies, wenn man nach dem Einschieben der Glaskugel oder des Schiffchens etwa 12 cm hoch Kupferoxyd ins Verbrennungsrohr bringt, darauf aber eine eben so hohe Schichte fein vertheilten, metallischen Kupfers und zuletzt bis 4—5 cm vor der Oeffnung des Rohres wieder Kupferoxyd. Die Sticksauerstoffverbindungen werden durch das glühende Kupfer zerlegt und der Stickstoff steigt durch die Kalilauge hindurch. Das Kupfer wird am besten durch Erhitzen von gekörntem Kupferoxyd in einem Glasrohre, in einem Strome trocknen Wasserstoffgases und Erkaltenlassen in diesem Apparate erzeugt.

Statt metallisches Kupfer in die Mitte einzuschalten, legt man jetzt meistens in den vordern Theil des Verbrennungsrohres, vor das Kupferoxyd, eine oder zwei im Wasserstoffstrome reducirte Spiralen aus Kupferdrahtnetz von zusammen circa 12 cm Länge. Nach der Verbrennung werden dieselben aufs neue im Wasserstoffstrome reducirt und sind sogleich wieder verwendbar.

Nach *Schiff* kann man Stickstoffverbindungen, selbst solche mit hohem Stickstoffgehalte, ohne Beihülfe einer Kupferspirale im Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrennen, ohne befürchten zu müssen, dass Stickoxyde auftreten; man muss nur dafür sorgen, dass ein Theil des mit Kupferoxyd beschickten Verbrennungsrohres vollständig rothglühend ist, ehe die Substanz anfängt sich zu zersetzen und dass sie auch während der ganzen Operation rothglühend bleibt. Die Verbindungen zersetzen sich in diesem Falle, ohne mit Kupferoxyd in Berührung gebracht zu sein und es entweicht der Stickstoff zum grössten Theile als Ammoniak, welches mit dem glühenden Kupferoxyd in Berührung kommend zu Stick-

stoff und Wasserdampf verbrennt. Nitroverbindungen werden, um das Auftreten von Stickoxyden zu vermeiden, in dem Schiffchen mit Kupferpulver gemischt, sonst aber wie eben angegeben verfahren. Nach dieser Art der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung genügt nach *Schiff* ein Verbrennungsrohr von 40 cm Länge.

Der Stickstoff in diesen Substanzen wird auf verschiedene Weise bestimmt, als Gas oder nach *Varrentrapp* und *Will* durch Bildung von Ammoniak und Bestimmung dieses basischen Körpers auf eine der Cap. VII. angegebenen Arten. Die Bestimmung des Stickstoffs in Gasform erfordert mehr Uebung und Einrichtungen als diejenigen, wobei man Ammoniak zu bilden und zu bestimmen hat. Jene ist für einige wenige Fälle die allein taugliche und genaue Resultate liefernde, diese aber für bei weitem die meisten technischen Zwecke völlig ausreichend.

Wir beschreiben daher nur diese letztere ausführlich.

Die Erzeugung von Ammoniak aus dem Stickstoffe organischer Substanzen erfolgt am leichtesten unter Einfluss der Hitze und durch Gegenwart wasserhaltiger, starker, alkalischer Basen oder alkalischer Erden. Erstere schmelzen allzuleicht, deshalb wendet man ein Gemenge an, das aus gebranntem Kalk (2 Theilen) und Aetznatronlauge (1 Theil NaOH enthaltend) durch Mengen, Eintrocknen und Erhitzen in einem hessischen Tiegel bereitet und wohlverschlossen aufbewahrt wird.

Anstatt Natronkalk wendet *Johnson* ein Gemisch von trockenem Natriumcarbonat und Natriumhydrat an, welches bequemer darstellbar ist.

Die Verbrennungsröhre ist von schwerschmelzbarem Glase, etwa 50 cm lang und hat die Form Fig. 74.



Fig. 74.

Man mengt in einem erwärmten Porzellanmörser von dem gut getrockneten Natronkalk eine solche Menge, welche etwa der Hälfte der Glasröhre entspricht, mit der gepulverten, abgewogenen, organischen Substanz, füllt dann, nachdem ein Asbestpfropf eingeschoben worden, in die Verbrennungsröhre unten 3 cm hoch solchen Natronkalk allein, alsdann das im Mörser gemachte Gemisch, reibt den Mörser mit einer frischen Menge sauber aus, und giebt dann noch so viel Natronkalk in das Verbrennungsrohr, dass dasselbe bis auf 6 cm von der Mündung gefüllt ist, und legt einen Asbestpfropf darauf. Die Röhre wird auf den Tisch aufgestossen, dass sich über der Füllung ein leerer Canal bildet, alsdann in den Ofen gelegt, und nach *Nöllner* mit drei Gläschen verbunden, deren Form und Einrichtung Fig. 75 zeigt.



Fig. 75.

Es sind die letzteren sogenannte Opodeldocgläser mit sehr guten elastischen Korken (Champagnerkorke sind sehr geeignet dazu).

Der Kork des ersten Glases ist dreimal, der des zweiten zweimal, der des dritten einmal durchbohrt. Das erste Gläschen enthält ein senkrechtes Sicherheitsrohr, die knieförmige Zuleitungsröhre taucht nicht in die Flüssigkeit, im zweiten und dritten Gläschen jedoch ist dies der Fall. Die Glasröhren sind nicht zu schwach und die Ränder derselben nicht scharf. Im dritten Gläschen schliesst der Kork nicht dicht an die Röhre.

Die drei Gläschen werden etwa zur Hälfte gefüllt mit Normalschwefelsäure (siehe Cap. II.). Man feuert, allmählich mit dem Schirme von vorn nach hinten rückend, wie oben bei der Kohlen- und Wasserstoffbestimmung angegeben. Das sich entwickelnde Ammoniak wird von der verdünnten Schwefelsäure gebunden. Gegen Ende der Operation werden die Kohlen auf dem Roste stärker angefacht, es bildet sich Wasserstoffgas, wodurch das Ammoniak vollständig in die Schwefelsäure getrieben wird, und die Substanz im Rohre ziemlich weiss geworden sein soll. Nach dem Erkalten des Apparates nimmt man denselben auseinander, bringt den Inhalt der Gläser in ein Becherglas, in welches man auch das Nachspülwasser giesst, das man braucht um die Gläschen von Säure völlig zu reinigen. Der Gehalt der freien Schwefelsäure wird durch Titriren bestimmt (nach Cap. VI. Acidimetrie) und daraus der Gehalt an Ammoniak berechnet, der einen Theil der Schwefelsäure gebunden hat. Es versteht sich von selbst, dass das Volum der Normalschwefelsäure, welche man in die drei Gläschen füllte, bekannt sein muss; man muss zu diesem Ende die Normalschwefelsäure mittelst einer genauen Pipette in die Gläser füllen und sich die Menge derselben bemerken.

Hat man z. B. im *Nöllner*'schen Apparate 30 C. C. Normalschwefelsäure angewendet, braucht man aber zum Sättigen derselben nur 20 C. C. Normalnatron, so waren 10 C. C. der Schwefelsäure an Ammoniak gebunden. Im C. C. Normalschwefelsäure ist aber 0,049 Grm. Schwefelsäurehydrat enthalten, in 10 C. C. also 0,49, diese entsprechen 0,17 Ammoniak und 0,14 Stickstoff. Auf diese Weise lässt sich leicht der Stickstoffgehalt der organischen Substanz berechnen. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt derselben sind vorher bestimmt und auf Procente berechnet. Man thut das letztere auch für den Stickstoff, addirt die drei Bestandtheile, das Fehlende zu 100 ist der Sauerstoff.

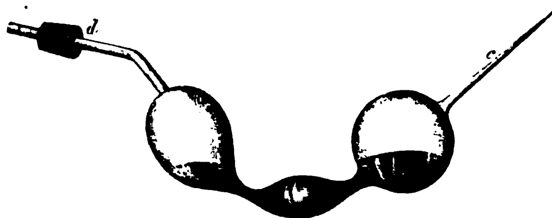


Fig. 76.

Varentrapp und *Will* benutzen zum Aufsaugen des Ammoniaks den in Fig. 76 gezeichneten Apparat, welcher bei *d* mit der Verbrennungs-

röhre verbunden wird. Nach Beendigung der Operation lässt man letztere unter dunkler Rothgluth erkalten und saugt mit Hülfe eines Kautschukschlauches, welcher an *c* befestigt wird, Luft durch den ganzen Apparat unter vorherigem Abbrechen der Verbrennungsrohrspitze, wodurch alles im Rohre noch befindliche Ammoniak in die Vorlage gelangt. Man kann letztere entweder mit Normalsäure füllen durch Auspipettiren von etwa 20 C. C. Normalschwefelsäure in ein Becherglas, Eintauchen der Spitze *c* des Kugelapparates in dieselbe, Anlegen des Mundes bei *d*, Aufsaugen bis auf wenige C. C., Zurücktropfenlassen des noch anhängenden Tropfens in das Becherglas und Wiederzusammenschütten des Inhaltes des Kugelapparates und Ausspülen desselben in das Becherglas und Vornehmen der Titriranalyse wie oben angegeben, oder man füllt ihn mit Salzsäure und spült nach der Absorption des Ammoniaks die Mischung von Salzsäure und Salmiak heraus, wäscht nach, dampft ein und bestimmt das Ammoniak als Chlorplatinammonium nach der Cap. VII. B. beschriebenen Methode. Bei dieser Bestimmungsweise ist zu berücksichtigen, dass einige Stickstoffkörper beim Erhitzen mit Natronkalk flüchtige, organische Basen liefern, welche ebenfalls mit Platinchlorid Doppelsalze geben, die nicht ganz unlöslich in Alkohol sind. Es ist daher anzurathen die Platinverbindungen in diesem Falle mit absolutem Aether auszuwaschen, zu trocknen und alsdann zu glühen, und aus dem Gewichte des rückständigen Platins den Stickstoff zu berechnen.

In gewissen Fällen, z. B. bei allen Nitrokörpern, bei gewissen Proteïnstoffen u. s. w. ist es nothwendig, den Stickstoff volumetrisch als Gas zu bestimmen. Man verfährt ungefähr wie bei der Kohlenstoff- und Wasserbestimmung. Meistens verbrennt man im hinten geschlossenen Rohre und treibt die Producte der Verbrennung (CO_2, H_2O und N-Gas) aus durch einen Kohlensäurestrom, den man mittelst einer ihre CO_2 leicht abgebenden Substanz im Rohre selbst erzeugt; man kann jedoch auch im offenen Rohre operiren, nur bedient man sich alsdann eines mit CO_2 gefüllten Gasometers oder des *Kipp*'schen Kohlensäureentwickelungsapparates, den man mit der Verbrennungsröhre verbindet. Letztere Einrichtung ist die bequemste.

Im ersten Falle schmilzt man ein circa 80 cm langes Rohr hinten rund zu, füllt in dasselbe eine 10 cm lange Schicht einer kohlensäureliefernden Substanz (doppeltkohlensaures Natron, Magnesit), davon durch einen Asbestpfropfen getrennt eine 20 cm lange Schicht groben Kupferoxyds, dann 20 cm lang das Gemisch der Substanz mit Kupferoxyd, das man vorher in einem Mörser bereitet hat, oder im Rohre selbst mittelst eines sogenannten Mischdrahtes herstellt, dann wieder eine 20 cm lange Lage von grobem Oxyd und endlich eine 20 cm lange Kupferspirale. Die Röhre ist durch ein dreimal rechtwinklig gebogenes Rohr mit einem circa 200 C. C. fassenden in Cubikcentimeter getheilten Cylinder verbunden, der sich auf einer Quecksilberwanne befindet. Zunächst vertreibt

man durch Erhitzen des vorderen Theils die grössere Menge der Luft aus dem Verbrennungsrohre, dann den Rest durch Kohlensäure. Nachdem man sich überzeugt hat, dass kein durch Kali nicht absorbirbares Gas mehr vorhanden, verbindet man das Rohre mit dem Cylinder, der zu drei Vierteln mit Quecksilber, zum Viertel mit concentrirter Kalilauge gefüllt ist, und leitet die Verbrennung wie oben angegeben. Kommt kein Gas mehr, so treibt man den noch im Rohre enthaltenen Rest durch Kohlensäure aus, lässt 12 Stunden stehen und bringt das eingetheilte Rohr in einen hohen Cylinder mit Wasser. Nachdem dasselbe die Temperatur des Wassers angenommen, bringt man den Stand des Wassers innerhalb und ausserhalb auf dasselbe Niveau, und liest das Volum V des Stickstoffs ab. Gleichzeitig wird die Temperatur des Wassers t und der Barometerstand p beobachtet. Man reducirt nun das abgelesene Volum V auf 0^0, 760 Millim. Druck und Trockenheit nach der bekannten Formel $V_1 = \frac{V(p-f)}{760(1+0{,}00366\,t)}$, worin f die Tension des Wasserdampfes bei t^0 in Millimetern Quecksilberdruck bezeichnet. Da 1 C.C. Stickgas bei 0^0 und 760 Millim. Druck = 0,00125456 Grm. wiegt, kann man leicht den Stickstoffgehalt aus dem Volum berechnen.

§ 113. Für die Mengebestimmung des Schwefels sind zweierlei Arbeiten nöthig: 1) muss gesorgt werden, dass seine Gegenwart das Resultat der Kohlen- und Wasserstoffbestimmung nicht stört; 2) muss der Schwefel selbst bestimmt werden.

Das erstere geschieht dadurch, dass man an dem Verbrennungsapparate (siehe Fig. 68, S. 545) zwischen dem Chlorcalciumrohre und dem Kaliapparate ein U-förmiges Röhrchen anbringt, worin Bleisuperoxyd ist. Dieses hält die schweflige Säure, die sich im Verbrennungsrohre bildet, zurück, so dass sie nicht in den Kaliapparat treten kann, und nicht dort als Kohlensäure in Rechnung kommt.

Oder aber man arbeitet auf die gewöhnliche Weise, wendet aber statt Kupferoxyd chromsaures Blei an, dessen vordere 20 mm lange Schicht nur zum schwachen Glühen erhitzt wird. In diesem Falle kann man nicht im Platinschiffchen verbrennen, sondern muss die Substanz vorher im Mörser oder im Rohre selbst mittelst eines Drahtes mit dem Bleichromat mischen.

Die Bestimmung des Schwefels geschieht dadurch, dass man eine abgewogene Menge der gut getrockneten Substanz mit einem Gemische von 2 Theilen kohlensaurem Baryt mit 1 Theil Kalisalpeter zusammenreibt, und in eine enge, etwa 16 cm lange, unten zugeblasene Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase bringt und mit dem nämlichen Salzgemische bedeckt, alsdann dasselbe im Roste, wie er zur Elementaranalyse dient, von vorn nach hinten allmählich mit glühenden Kohlen umgiebt. Der Schwefel wird in Schwefelsäure umgewandelt und diese an Baryterde gebunden. Man reinigt das erkaltete Glasrohr sorgfältig von

Asche, stellt es in einen etwas höhern und weitern Cylinder, füllt diesen mit verdünnter Salzsäure, worin sich alles löst, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, der als weisses, unlösliches Pulver zurückbleibt, das man auf einem Filter sammelt. Es wird mit Wasser nachgewaschen, das Filter getrocknet, der Inhalt mit Vorsorge gegen Verlust in einen Platin- oder Porzellantiegel geschüttet, das Filter auf dem Deckel des Tiegels oder einem Bleche verbrannt, die Asche ebenfalls in den Tiegel gebracht, erhitzt und das Gewicht bestimmt, der Niederschlag enthält 13,73% Schwefel (siehe Cap. VI., Schwefelsäurebestimmung).

Der kohlensaure Baryt dürfte mit Vortheil durch kohlensaures Natron zu ersetzen sein; es bildet sich alsdann schwefelsaures Natron, das beim Behandeln des Rohrinhaltes mit Wasser in Lösung geht, und unter Einhaltung der gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln mit Chlorbaryum gefällt werden kann. Man hat auf diese Weise nicht zu befürchten, dass Kieselsäure oder Glassplitterchen zum Niederschlage kommen, oder dass Theilchen desselben am Glase haften bleiben.

Hat man es mit nichtflüchtigen Substanzen zu thun, so kann man auch dieselben im Platintiegel, am besten wohl nach der unten beschriebenen *Piria*'schen Methode, mit Soda und Salpeter glühen und in der angesäuerten Schmelze den Schwefel nach der gewöhnlichen Methode als Baryumsulfat bestimmen.

In vielen Fällen, besonders bei flüchtigen Substanzen, arbeitet man am Vortheilhaftesten nach der weiter unten zu beschreibenden Methode von *Carius*, doch möchte auch für diese Substanzen die *Piria*'sche Methode in den meisten Fällen am Platze sein.

Es ist auch vorgeschlagen worden, die Substanz, mit der 6fachen Menge geschmolzener Borsäure überdeckt, im Platinschiffchen im Sauerstoffstrome zu verbrennen, unter Vorlegen einer Schicht von Platinmohr, Platinasbest oder Platinbimstein, und Auffangen der gebildeten Schwefelsäure in einer mit Bromwasser beschickten Vorlage.

Die Einführung des gefundenen Schwefels in die procentische Zusammensetzung geschieht wie die des Stickstoffs.

§ 114. Um **Chlor-, Brom-** oder **Iodhaltige** organische Materien zu verbrennen, muss gesorgt sein, dass das Chlor im Verbrennungsrohre zurückgehalten und nicht in den Kaliapparat getrieben werde. Dies geschieht dadurch, dass man in das mit Kupferoxyd und organischer Substanz gefüllte Verbrennungsrohr obenauf eine mehrzöllige Schicht metallischen Kupfers oder besser Silbers bringt, das man während der Verbrennung nur in dem Grade warm erhält, dass sich kein Wasser in seiner Umgebung verdichten kann. Dasselbe hält das Chlor etc. zurück. Am besten ist es, derartige organische Verbindungen mit chromsaurem Bleioxyd zu verbrennen und das vordere Ende der Verbrennungsröhre auf ca. 10 bis 15 cm nur soweit zu erhitzen, dass kein Wasser condensirt

werden kann. Sämmtliches Chlor etc. bleibt dann in Verbindung mit Blei zurück.

Die Bestimmung von Chlor, Brom und Iod wird bewerkstelligt durch Mischen einer abgewogenen Menge der organischen Substanz mit reinem Aetzkalk und Glühen in einem ca. 20—24 cm langen Verbrennungsrohre, wodurch Chlor-, Brom- oder Iodcalcium gebildet wird, aus welchen Chlor, Iod oder Brom nach Cap. V. bestimmt werden.

Eine bequeme Methode zur Bestimmung des Schwefels, des Phosphors, so wie der Halogene (Cl, Br, J) in organischen Substanzen ist von *Carius* angegeben. Er oxydirt dieselben im zugeschmolzenen Rohre durch höchst concentrirte Salpetersäure, mit oder ohne Zusatz von chromsaurem Kali, und bei den Halogenen unter Zusatz von salpetersaurem Silber. Im letzteren Falle bilden sich $AgCl$, $AgBr$ oder AgJ, die nur ausgewaschen zu werden brauchen; im ersteren Falle erhält man H_2SO_4 resp. H_3PO_4, die man nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt.

Da die *Carius*'schen Methoden mehr dem wissenschaftlichen wie dem technischen Gebiete angehören, so verweisen wir, was die Einzelheiten des Verfahrens anbetrifft, die je nach Umständen verschieden sind, auf die ausführlichen Lehrbücher der analytischen Chemie. Ein neues Verfahren zur Halogenbestimmung, welches besonders in solchen Fällen von Vortheil ist, wo die *Carius*'sche Methode wegen zu schwerer Verbrennlichkeit Schwierigkeiten bietet, wurde ganz neuerdings von Prof. *E. Kopp* angegeben.

Die Substanz wird in einem nicht allzuweiten Glasrohre mit Eisenoxyd unter Vorlegung einiger feinen Eisenspiralen und einer Schicht Natriumcarbonat geglüht, das Rohr zertrümmert, mit Wasser ausgekocht und im filtrirten, mit reiner Salpetersäure etwas angesäuerten Filtrate das Halogen mit Silbernitrat gefällt. Es versteht sich von selbst, dass das Ungelöste auf dem Filtrum mit kochendem Wasser vollständig ausgewaschen wird und die filtrirten Flüssigkeiten zur Fällung mit Silbernitrat vereinigt werden müssen.

Volhard bestimmt die Halogene in den organischen Verbindungen, indem er dieselben je nach der Flüchtigkeit im Porzellantiegel oder einer 20 cm langen Röhre mit dem vierzigfachen ihres Gewichtes einer trockenen Mischung von 1 Theil kohlensaurem Natron und 2 Theilen Salpeter zuerst langsam, dann bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt und in letzterer nach dem Auflösen in Wasser und Ansäuern mit Salpetersäure die Halogene nach bekannten Methoden bestimmt.

Nach der von *Piria* angegebenen und von *Schiff* etwas modificirten Methode wird die Substanz, wenn Chlor oder Brom zu bestimmen ist, in einem fingerhutgrossen Platintiegel mit einer kleinen Menge eines Gemenges von 1 Theil wasserfreiem, kohlensaurem Natron und 4 bis 5 Theilen Kalk gemengt und nun der Tiegel mit dem Gemenge ganz angefüllt. Hierauf wird derselbe in einen grösseren Platintiegel mit seiner Oeffnung

nach unten gestellt, so dass die Oeffnung des kleineren Tiegels den Boden des äusseren Tiegels berührt. Der ringförmige Zwischenraum wird mit dem gleichen Gemenge beschickt, mit einem Glasstabe lose eingedrückt und nun beide Tiegel der Hitze eines *Bunsen*'schen Brenners ausgesetzt. Nach ungefähr einer Viertelstunde ist die Zersetzung beendigt, die zusammengesinterte Masse wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und in der Lösung nach bekannten Methoden das Brom oder Chlor bestimmt.

Für iodhaltige Verbindungen eignet sich das Sodakalkgemenge nicht, weil sich schwer zersetzbarer iodsaurer Kalk bildet, der von verdünnter Salpetersäure nur langsam gelöst wird. Man erreicht aber vollständig den Zweck, wenn man sich des reinen, kohlensauren Natrons bedient und auf die beschriebene Weise operirt.

Auch flüssige organische Verbindungen lassen sich auf diese Weise zersetzen, indem dieselben in einem plattgedrückten Glaskügelchen, mit der möglichst kurzen Spitze desselben nach unten, in den kleinen Platintiegel placirt werden.

XX. Capitel.

Brennmaterialien, Untersuchung der Heizkraft derselben.

§ 115. Es giebt zwei principiell ganz verschiedene Methoden, die Heizkraft oder den Wärmeeffect eines Brennmaterials zu bestimmen.

Die eine Methode können wir die directe nennen; sie besteht darin, dass man den Brennstoff verbrennt und durch irgend ein Mittel den Effect zu messen sucht, den die bei der Verbrennung entwickelte Wärme hervorbringt.

Die zweite Methode besteht darin, dass man aus der vorher ermittelten chemischen Zusammensetzung den Heizeffect zu berechnen sucht. Es stützt sich diese Rechnung auf gewisse physikalische und chemische Lehrsätze, man bezeichnet den »berechneten Heizeffect« deshalb auch als den »theoretischen Heizeffect«.

In beiden Fällen bedarf man eines Mittels, um die Wirkung der Verbrennungswärme zu messen.

Das bis jetzt als das sicherste erkannte Mittel zur Bestimmung der Effecte ist die thermometrische Messung der Erwärmung, die ein gewisses Gewicht Wasser erfährt, wenn man ihm die erzeugte Verbrennungswärme so viel als immer möglich zuführt. Mit der Messung ist es aber begreiflich nicht gethan, sondern um verschiedene Messungen

untereinander vergleichbar zu machen, bedarf man eines Ausdrucks, der alle auf die gleiche Einheit zurückführt. Die am allgemeinsten angenommene Ausdrucksweise ist folgende: Man nennt Wärmeeinheit oder Calorie diejenige Wärmemenge, welche erfordert wird, um 1 Grm., 1 Pfd., 1 Kilogr., kurz eine festgesetzte Wassermenge um einen Grad Celsius zu erwärmen. In unserm Falle ist es gleichgültig, welches Wassergewicht als Grundlage gewählt werde, es versteht sich aber von selbst, dass das nämliche Gewicht auch als Einheit diene für die zu untersuchenden Heizstoffe, d. h. die gewonnenen Resultate in der Weise ausdrücke: 1 Grm. Brennmaterial bringt in 1 Grm. Wasser, 1 Kilogr. Brennmaterial in 1 Kilogr. Wasser die Erwärmung von x^0 C. hervor.

Es werden die Wärmeeffecte der Brennmaterialien vielfach namentlich zu wissenschaftlichen Zwecken nach Calorien ausgedrückt. Doch sind von dieser Bezeichnungsweise wesentliche Abweichungen von den Praktikern gemacht worden, wohl in der Absicht, einen Ausdruck zu haben, der den Nutzeffect, den die Praxis bei Verwendung von Brennmaterial macht, directer angiebt.

Es wird in den grossen Arbeiten z. B. von *Brix* über die Brennmaterialien Preussens, von *Hartig* über die Brennmaterialien Sachsens u. s. w. der Wärmeeffect derselben durch die Quantitäten Wasserdampf gemessen, welche durch ein gewisses Gewicht des Heizstoffes erzeugt werden können. Würde bei dieser veränderten Terminologie Wasser von 0° und Dampf von 100° als Grundlage genommen, so wäre die Reduction der einen Ausdrucksweise in die andere nicht schwer. Es steht fest, dass, um eine Gewichtseinheit Wasser von 0° C. auf 100° C. zu erwärmen, hundertfach mehr Wärme erfordert wird, als zur Erwärmung dieser Gewichtseinheit Wassers um 1° C. Ferner ist bekannt, dass zur Umwandlung einer Gewichtseinheit Wassers von 100° C. in Dampf von 100° C. 540 (in runder Zahl) Wärmeeinheiten nöthig sind, dass also, um eine Gewichtseinheit Wasser von 0° C. in Dampf von 100° C. zu verwandeln, im Ganzen 640 Wärmeeinheiten erfordert werden. Unter der angegebenen Voraussetzung, dass z. B. der Heizeffect von 1 Pfd. ganz trockner Holzkohle = 8 angegeben wäre, d. h. dass 1 Pfd. dieser Kohle 8 Pfd. Wasser von 0° in Dampf von 100° zu verwandeln vermöchte, wäre der Effect dieser Kohle in Calorien ausgedrückt $= 8 \times 640 = 5120$.

Die Angaben, die sich in den genannten sehr werthvollen Arbeiten finden, sind jedoch auf etwas andere Grundlagen gestellt.

Brix z. B. drückt die Heizkraft nach Pfunden Dampf von 90° R. = 112,5° C., *Hartig* nach Pfunden Dampf von 150° C. aus. Beide nehmen aber Wasser von 0° C. an.

Der Fehler, den man übrigens macht, wenn man die Angaben von *Brix* oder *Hartig* mit 640 multiplicirt um sie in Calorien zu übersetzen, ist nicht gross, und kann mit Rücksicht auf andere viel bedeutendere

Fehlerquellen, die bei solchen Versuchen nicht zu vermeiden sind, leicht übersehen werden.

Es erfordert die Erzeugung von Dämpfen von 100° aus Wasser von 0° C. 637.
- - - - - 112° aus Wasser von 0° C. 640,6
- - - - - 150° aus Wasser von 0° C. 652,2 Calorien, und mit diesen Zahlen müssten die Ausdrücke von *Brix* und *Hartig* multiplicirt werden, um sie mit den wissenschaftlich gebräuchlichen genau vergleichbar zu machen.

§ 116. **Die directen Heizkraftbestimmungen.**

Es sind hier zu unterscheiden *a*) diejenige Methode, in welcher es auf Uebertragung **aller** sich entwickelnden Wärme auf das Wasser, an dessen Temperaturerhöhung der Wärmeeffect gemessen werden soll, abgesehen ist. Es ist dies die Wärmeeffectsbestimmung mittels des **Calorimeters**. Dies Instrument ist in sehr von einander abweichenden Constructionen ausgeführt worden. Eine ziemlich einfache ist in Fig. 77 bis 80 dargestellt.

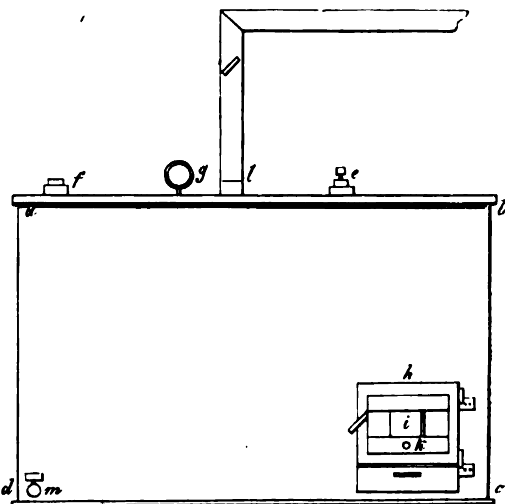


Fig. 77.

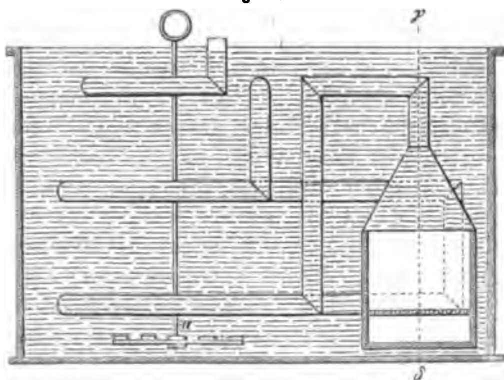

Fig. 78.

Fig. 77 Vorderansicht *a*, *b*, *c*, *d* Wasserkasten von verzinntem Bleche, etwa 100 Liter Wasser fassend und bis zum Deckel gefüllt, *e* Oeffnung im Deckel für Einsenkung eines Thermometers, *g* Griff eines Rührers (Fig. 78 *a*), *h* Heizthüre für den Verbrennungsraum (Fig. 80 *z*), *i* Schieber in der Thür zum Nachtragen und Richtiglegen des Brennmaterials auf dem Roste, *k* eine Oeffnung zum

Einführen der Spitze eines Blasebalges, *m* Hahn zum Ablassen des Wassers.

Fig. 78 Durchschnitt. Fig. 77 ebenfalls nach γ. δ in Fig. 78.

Fig. 78 und 80 der Heizraum und Canal für die Verbrennungsproducte, von einer Gesammtlänge von 6 Meter.

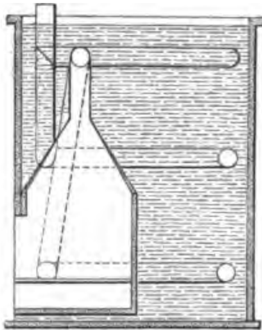


Fig. 79.

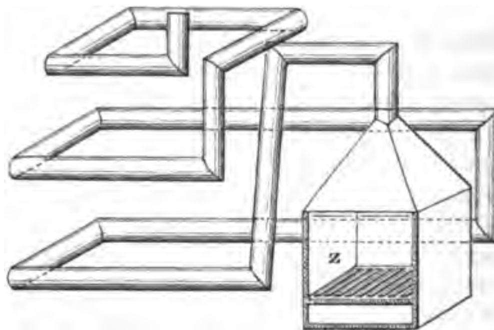


Fig. 80.

Bei dem Versuche wird der Kasten beinahe ganz mit Wasser gefüllt, dies umgerührt mittels *g a* eines Rührers, unten mit einer Art leichten flachen Rostes versehen, die Temperatur bei *e* abgelesen und notirt, das gewogene Brennmaterial eingetragen, entzündet, die Thüre und der Schieber *i* geschlossen, Luft durch *k* eingeblasen, öfter gerührt, Brennmaterial nachgelegt, die Menge desselben, die Temperatur des Wassers am Schlusse des Versuches, und die Dauer des letzteren notirt.

Der unverbrannt bleibende Theil des Brennmaterials werde nach dem Erkalten von Asche abgesiebt und von dem Gewichte des Ganzen abgezogen.

Die Rechnung geschieht auf folgende Weise. Es ist bekannt die Anzahl der Kilogramme Wasser in dem Calorimeter, die Temperaturerhöhung ebenfalls. Beide werden multiplicirt und durch die (in Kilogramm ausgedrückte) Quantität des Brennmaterials dividirt. Das so gefundene Resultat sind die uncorrigirten Calorien.

Correction dieses Resultates ist nöthig 1) wegen der Wärmeabsorption der Masse des Instrumentes; 2) wegen der Erwärmung der eingeführten, kalten Luft; 3) wegen des Wärmeverlustes durch Mittheilung und Strahlung, die der Apparat während des Versuches erfährt.

Der Einfluss der beiden letztern Factoren ist weder gross noch leicht zu messen, diese Correcturen können deshalb, zu technischen Zwecken namentlich, ganz unterlassen werden; den Verlust 3 kann man noch wesentlich dadurch vermindern, dass man dem Blechkasten eine Holzfassung giebt, die kaum durchwärmt wird. Wichtiger ist der Einfluss der Wärmeabsorption des Instrumentes. Man hat diesen Einfluss auf

den sog. Wasserwerth zurückzuführen und das Resultat dem rohen Resultate zuzuzählen. Dies geschieht durch Multiplication des Gesammtgewichtes des Apparates mit der specifischen Wärme des Metalles, woraus er gefertigt ist und Addiren des Productes zu dem Gewichte des Wassers.

Der Apparat enthalte 90 Kilogr. Wasser, er wiege 10 Kilogr. (sei aus Eisenblech, dessen spec. Wärme = 0,11 ist) und die Temperatur des Wassers sei gestiegen von 17° C. auf 37° C., der Brennmaterialverbrauch sei aber 0,4 Kilogr., so ist

$10 \times 0,11 = 1,1$ Kilogr. $+$ 90 Kilogr. $= 91,1 \times 20 = 1822$

die Erwärmung, die dem Wasser und Apparate zugeführt worden, und

$\frac{1824}{0,4} = 4555$ die Anzahl Calorien, die das Brennmaterial lieferte.

Diese Versuche, auch mit grösster Sorgfalt und Zuziehung aller möglichen Correcturen ausgeführt, haben immer noch einen starken Mangel daran, dass es wohl unmöglich ist, irgend ein gegebenes unserer Brennmaterialien vollständig d. h. ohne Rauch zu verbrennen.

Es ist eine schwache Seite dieser Heisswassercalorimeter, dass man nur mit geringen Mengen von Brennmaterial arbeiten kann, da das Wassergefäss zu gross sein müsste, wenn man grössere Mengen Brennstoff verbrauchen wollte. Einrichtungen, die auf Dampferzeugung berechnet sind, werden ein viel grösseres Brennstoffgewicht zu einem Versuche ermöglichen, ohne dass der Apparat unmässig gross sein muss. Es ist aber vortheilhaft grössere Brennstoffmengen anzuwenden, da diese Materialien nie ganz gleichmässig zusammengesetzt sind.

a) Versuche im Kleinen. Hierzu bedient man sich am besten des *Bolley*'schen Calorimeters. Die bei den bezüglichen Versuchen anzubringenden Correcturen beziehen sich dabei

1) auf die Wärmeabsorption der Masse des Apparates selbst. Es lässt sich diese Correctur leicht ausführen, d. h. ihr Betrag umrechnen in Wasserwerth, wenn das Gewicht und Material, die specifische Wärme und die Temperatur des Wassergefässes bekannt sind;

2) auf die Wärmeverluste, die durch Abgabe der Wände des Apparates an die Umgebung entstehen.

Beide Beträge werden im Warmwassercalorimeter einen grössern aliquoten Theil vom Gesammteffect ausmachen als beim Dampfcalorimeter, weil die Erwärmung der Gefässwände im Verhältnisse zur Temperatur des Inhaltes, nicht in dem zur Wärmemenge, die darin erzeugt wurde, stattfindet, und die Wärmeabgabe der Metallwände des Gefässes ebenfalls wesentlich von der Temperatur und nicht, oder nur in ganz untergeordnetem Verhältnisse, von der Wärmequantität oder der Aggregatform des Inhalts abhängt.

3) auf die mit den Rauchgasen abgeführte Wärmemenge. Bei gewöhnlichen Feuerungen müssen die Verbrennungsproducte, seien sie gas-

oder dampfförmig, unvollkommen oder vollkommen verbrannte, sammt dem Stickstoffe und dem überschüssig zugeführten Sauerstoffe der atmosphärischen Luft mit einer gewissen höhern Temperatur entweichen, wenn der Verbrennungsprocess im Herde lebhaft von statten gehen soll, weil durch deren höhere Temperatur der Luftzug bedingt wird. Die Temperatur der zugeführten Luft, sowie die Temperatur der durch die Esse entströmenden Rauchgase lässt sich an verschiedenen Stellen der Esse oder Züge durch Thermometer mit hinreichender Genauigkeit bestimmen. Die Bestimmung der Menge der zutretenden Luft oder des aus der Esse strömenden Gas- und Dampfgemenges ist dagegen eine Aufgabe von fast unübersteiglichen Schwierigkeiten. Man bedient sich gewöhnlich des sogenannten *Woltmann*'schen Flügels oder eines Flügelrädchens, das nach Art des *Combes*'schen Anemometers gebaut ist. Diese Instrumente bieten aber, wie auch *Brix* zugiebt, der sich ihrer bediente, durchaus keine Sicherheit für die Bestimmung der durchströmenden Luftmengen. Annähernd wenigstens lässt sich dagegen die zugeführte Luftmenge bestimmen, wenn die Zufuhr durch eine Blasevorrichtung bewerkstelligt wird. Ein kleines Cylinder- oder Kastengebläse mit Zählwerk würde unvergleichlich grössere Genauigkeit der Messung gestatten als der *Woltmann*'sche Flügel. Eben so gut zu Messungen der Luftgefässe lässt sich eine Gasuhr von entsprechender Grösse, die zwischen einen Ventilator und das Calorimeter eingeschaltet wird, benützen.

Durch die Luftzufuhr mittelst eines solchen Blaseapparates können aber zwei andere Vortheile erreicht werden. 1) Man hat es mehr in der Hand, langsamer oder schneller und in jedem Falle stets genug Luft zutreten zu lassen, um die Verbrennung vollständiger zu erreichen. Bei dem unten zu beschreibenden Dampfcalorimeter dient ein Ventilator, und man kann leicht bemerken, dass bei sehr allmählichem Zulegen frischen Materials auffallend geringere Rauchbildung stattfindet, als bei Verbrennung unter andern gewöhnlichen Zugverhältnissen sonst vorkommt. 2) Man kann die Abzugscanäle für die Rauchgase enger halten und verlängern, und sie mit Wasser umgeben, so dass die Gase auf eine beliebige Temperatur abgekühlt werden können, ohne dass der Verbrennungsprocess darunter leidet. Weil man auf diese Weise die mit den Rauchgasen fortgerissene Wärme grösstentheils auf das die Rauchrohre umgebende Wasser überträgt, bringt man mehr Sicherheit in die Bestimmung dieses Wärmeverlustes, und erhält überdies einen mit dem nutzbaren Effecte direct vergleichbaren Ausdruck für die Grösse dieses Verlustes, indem man die mit Wasser gefüllte Umhüllung der Rauchröhren gleichsam als ein Warmwassercalorimeter betrachtet und die darin beobachteten Effecte getrennt berechnet.

Durch Summirung der beiden Effecte und mit Hülfe der nöthigen Correcturen für die andern genannten Verlustquellen kann man den Gesammteffect bestimmen. Dass diese letztere Bestimmung aber das

eigentliche Ziel solcher Untersuchungen sein sollte, bedarf keiner Erwähnung.

Der Calorimeter selbst, in der Abbildung in $^1/_{10}$ seiner wirklichen Grösse dargestellt, besteht aus 5 Haupttheilen in dem Verticaldurchschnitte Fig. 81 S. 566 sichtbar: *A* dem Verbrennungsraume und *B* dem stehenden cylindrischen Dampfkessel, welcher mit *C*, einem Holzmantel, umgeben ist; ferner aus *D* dem Luftzuführrohre, das an seinem obern Ende den Rost trägt und *E* dem Fusse aus Gusseisen. Es ist an *A* dem Verbrennungsraume seitlich im untern Theile das Rohr *a* angebracht für Nachfüllung des Brennmaterials. Dieses ist geschlossen mit der Thüre *b*, an welche die Doppelwand *c* angegossen ist, wie es gewöhnlich bei Kesselfeuerungsthüren zur Verminderung allzustarker Strahlung der Wärme nach der Thüre hin der Fall ist; sowohl die Thüre selbst, als die innere Doppelwand haben Oeffnungen, um den Gang der Verbrennung beobachten zu können. Die Oeffnung in der Thüre selbst ist mit einem Glimmerblatte geschlossen. Die Verschlussart der Thüre selbst ist ähnlich der einer Gasretorte. Im obern Theile des Feuerungsraumes ist *d* das Rohr für Abzug der Rauchgase angebracht, die äusserliche Verlängerung desselben nach *e* hin wird unten näher beschrieben werden. Der Verbrennungsraum ist aus Schmiedeeisen, der Hals des Rohres *a* sowie der des Rauchrohres *d* sind von Gusseisen.

Der Dampfkessel *B*, in seinem untern und obern Theile aus Gusseisen, im cylindrischen Theile aus Eisenblech, umgiebt den Feuerungsraum *A*. *f* ist das Dampfrohr, an welchem das weitere Rohr *g* hängt, welches unter das Niveau des Wassers *h* taucht. Durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen *f* und *g* entweichen die Dämpfe und verlieren auf diesem Wege etwa mitgerissenes Wasser, das im Rohre *g* niederfällt. *i* ist eine mit einem Eisenstopfer verschliessbare Oeffnung im Deckel des Kessels zum Einfüllen von Wasser. *k* ist ein beweglicher Deckel, der durch die Schraube *l* und den Riegel *m* festsitzend auf dem Dampfkessel geschlossen werden kann.

Der Mantel *C* ist aus Fassdauben gemacht, zwischen demselben und dem Dampfkessel *B* ist ein Hohlraum, der mit Werg gefüllt ist, damit Wärmeverlust nach aussen möglichst vermieden werde. *D* ist ein gusseisernes Rohr, das bei *n* mit der Gebläsevorrichtung durch einen Kautschukschlauch verbunden ist. Es sind angegossen die beiden Teller *o* und *p*, deren oberer, *p*, mit vielen Löchern versehen ist, damit der bei *s* mit dem Rohre *D* austretende Wind gegen den Rost *q* und in den Raum *A* strömen kann. An dem Rohre *D* ist ferner angebracht die Pfanne *r*, die während des Versuches durch das Rohr *t* mit Wasser gefüllt wird, um luftdichten Verschluss zu haben. *D* und alle daran befestigten Theile kann in der Führung *u* auf- und abgeschoben werden, um den Rost und die Teller *p* und *o*, sowie die Pfanne *r* von Asche und Schlacken reinigen zu können. Um diesen Theil des Apparates an seiner Stelle in der Höhe

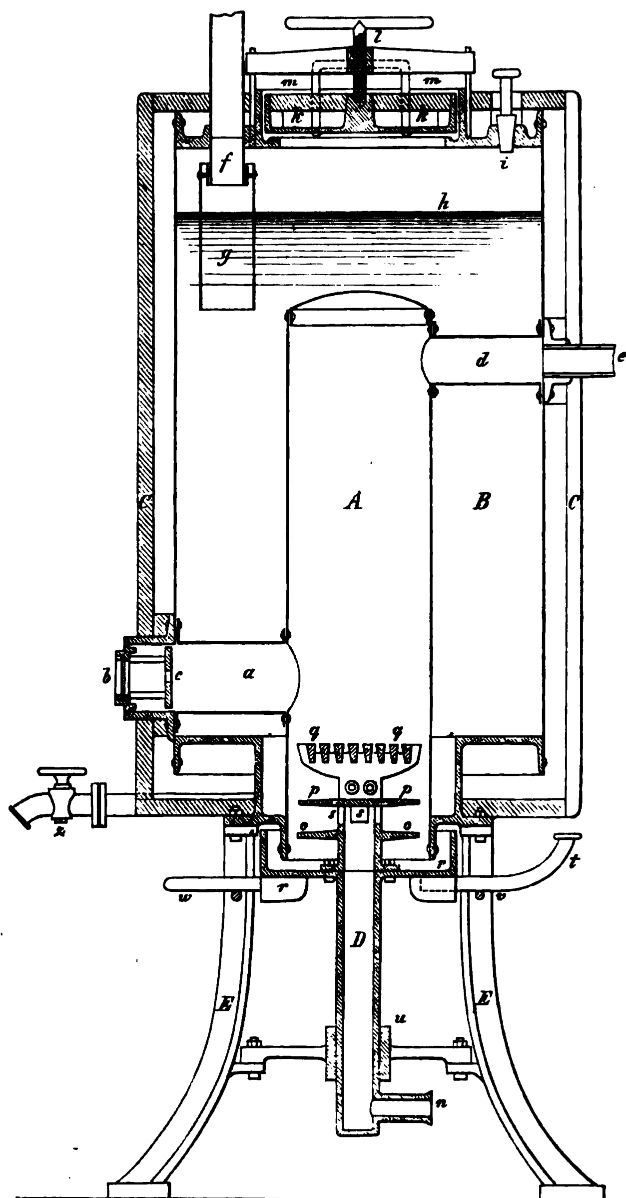


Fig. 81.

zu halten, sind an dem Fussgestelle *E* horizontale Zapfen *v* angebracht, über die einerseits die zum Mittragen dienende Röhre *t*, auf der andern Seite ein gusseiserner Bügel *w* durch einige Drehung um die Axe *D* hingeschoben wird. Nächst dem Dampfcalorimeter ist noch ein wesentlicher zweiter Theil des Apparates, der keiner Abbildung bedarf, um veranschaulicht zu werden, namhaft zu machen; es ist dies der Rauchkanal sammt der Abkühlvorrichtung für die Rauchgase. An den Ansatz des Rohres *d* schliesst sich ein horizontales Rohr aus Messingblech an, das aber nicht kreisrunden, sondern ovalen Querschnitt hat, damit die Oberfläche im Verhältnisse zum Querschnitte vergrössert werde.

Dasselbe liegt in einem Zinktroge mit Holzumhüllung, der unten 24 cm, oben 30 cm weit, 40 cm hoch und 2 m lang ist, und während eines Versuches mit Wasser gefüllt wird. Hinter diesem horizontalen Rohre und Abkühlgefässe schliesst sich ein zweites ganz ähnliches an, um die Rauchgase möglichst abzukühlen. Aus diesem strömen sie durch ein gewöhnliches Ofenrohr aus. In letzterem ist nahe der Windung ein Thermometer eingesteckt, um die Temperatur des Gasgemenges bei seinem Austritte zu messen. Ein Schlangenrohr in einem Kühlfasse liegend, wie es bei Branntweindestillirapparaten gebräuchlich ist, hat sich als eine für den Abzug der Rauchgase unzweckmässige Form erwiesen, da die Windungen dem Luftstrome zu grosse Hemmnisse boten, wodurch die Verbrennung erschwert wurde.

Die Einleitungen zu einem Versuche sind: Füllen des Kessels bis auf die ungefähre Höhe von *h* und so, dass das Gewicht des eingefüllten Wassers bekannt ist. Es dient dazu ein Messgefäss aus Blech mit trichterförmigem Boden und Abflussrohre mit Hahn, und engem Halse, in dem ein kleines, nach der Seite gerichtetes Abflussröhrchen angebracht ist, durch welches das Wasser, wenn das Gefäss nahe am Uebervollwerden ist, abfliesst. Dasselbe ist genau geaicht, und dient ebenfalls zum Abziehen des rückständigen Wassers im Dampfkessel, was durch den am Kesselboden angebrachten Hahn *z* geschieht. Die Menge des eingefüllten Wassers und seine Temperatur werden notirt. Die Tröge, die das Abkühlwasser für die Rauchgase enthalten, werden in gleicher Weise gefüllt, und ebenfalls das Gewicht und die Temperatur des Wassers vorgemerkt. Ist die Füllung geschehen, so beginnt das Heizen. Zu diesem Ende wird eine kleine, abgewogene Menge von Holzkohlen auf den Rost gebracht, und darauf etwas von dem passend zerkleinerten und abgewogenen Brennstoffe, der zur Untersuchung vorliegt, und dessen Feuchtigkeit durch gesonderte Versuche bestimmt ist. Die Thüre *b* wird geschlossen und nun das Feuer durch Zublasen von Wind durch *D* angefacht; sobald das eingefüllte Material sich in voller Gluth befindet, wird neues in kleiner Menge zugegeben. Während des Brennens wird die Temperatur des Abkühlwassers in den Trögen, worin das Rauchrohr liegt, beobachtet, und zu diesem Ende die Flüssigkeit häufig umgerührt, damit die Temperatur

in den oberen Schichten und in den unteren im Troge sich ausgleiche. Der Stand der Gasuhr zu Anfang des Versuches ist ebenfalls zu notiren.

Man fährt mit Heizen fort, bis das Niveau des Wassers im Kessel von *h* sich bis etwa einen bis zwei Zoll vom Deckel des Feuerraumes gesenkt hat. Diese Höhendifferenz entspricht etwa 50—60 Pfd. Wasser. Will man den Versuch länger fortsetzen, so füllt man durch *i* eine abgewogene (gemessene) und ihrer Temperatur nach gekannte Menge Wassers ein und bringt sie mit in Rechnung.

Ist der Versuch beendigt, so werden die auf dem Roste rückständigen Kohlen herausgenommen und durch Einsperren in ein Blechgefäss getödtet. Diese werden gewogen und ihr Gewicht von dem Gesammtgewichte des zugegebenen Materials abgezogen. Streng genommen wäre das Brennbare in diesem Rückstande zu bestimmen, da er nicht unverändertes Brennmaterial ist. Die anfänglich zum Anzünden gebrauchten Holzkohlen werden ebenfalls in Abzug gebracht, so zwar, dass man den aus den Daten eines besonderen Versuchs ermittelten Heizeffect derselben berechnet und von dem Gesammteffecte abzieht.

Dieser letztere setzt sich zusammen:

1) aus der Wärmemenge, die nöthig ist zur Temperaturerhöhung des Wassers im Kessel auf 100° C. plus derjenigen, die erforderlich ist, um die entstandene Menge Dampf hervorzubringen;

2) aus der Wärmemenge, die nöthig war, um das bekannte Gewicht des Kessels auf 100° C. (falls nicht Dämpfe von etwas höherer Temperatur und Spannung erzeugt wurden) zu erwärmen;

3) aus der Temperaturerhöhung der gemessenen Wassermengen in den beiden Kühltrögen;

4) aus der beim Austritte aus dem Rauchrohre den Gasen noch bleibenden Temperaturerhöhung. Das Volum des zugeblasenen Windes wird von der Gasuhr abgelesen und kann, falls man ein Manometer eingeschaltet und für dessen während des Versuchs stets ungefähr gleichbleibenden Stand gesorgt hatte, in Gewicht umgerechnet und aus der spec. Wärme der Luft und der beobachteten Temperatur die Wärmemenge berechnet werden, die zu dieser Temperaturerhöhung nöthig war.

Man darf den Verlust an Wärme, der durch Strahlung und Leitung von der Aussenfläche des Kessels aus sich ergiebt, als ganz gering ansehen, denn die Holzbekleidung des Kessels zeigt kaum fühlbare Temperaturerhöhung. Neben den obigen 4 Componenten des Gesammteffectes darf dieser ohne merklichen Nachtheil vernachlässigt werden.

b) Versuche im Grossen, z. B. mit gut construirten Dampfkesseln und zweckmässiger Feuerungsanlage, werden daher annähernd eben so sichere Aufschlüsse über die Heizkraft liefern, und den Vorzug haben, dass sie einen Einblick gewähren in das in der Praxis Erreichbare. Solche Versuche werden nur in der Absicht, den nutzbaren Effect zu bestimmen, ausgeführt.

Bei diesen Versuchen, bei welchen es immer auf eine **Vergleichung** verschiedener Brennmaterialien hinausgeht, ist sehr darauf zu achten, dass man den Feuerraum, namentlich die Gesammtfugenfläche des Rostes der Natur des Materials möglichst anpasse, und es ist zweckmässig, wenn man die Einrichtung so treffen kann, dass man diese Fläche veränderlich mache, um durch die Verbrennungsversuche nicht nur ermitteln zu können, was das Brennmaterial zu leisten vermöge, sondern auch, was es unter den günstigsten Umständen der Verbrennung zu leisten im Stande ist.

Im Uebrigen lassen sich die Versuche leicht nach dem Bedürfnisse Desjenigen, der sie ausgeführt wünscht und nach der gegebenen Einrichtung modificiren.

Zu empfehlen ist 1) genaues **Wägen**, nicht Messen des Brennmaterials. Will man auf die Verkehrseinheit zurückführen, so geschieht dies am besten mittelst einer durch viele Versuche constatirten Mittelzahl;

2) dass man den Feuchtigkeitsgrad der Materialien nicht übersehe, d. h. nicht ein frisches, sehr feuchtes mit einem lange gelegenen, trocknen in vergleichende Untersuchung ziehe (siehe im nächsten Paragraph);

3) dass man, namentlich bei Steinkohlen, eine Mischung von Stücken aus verschiedenen Stellen des Lagers vor dem Versuche vornehme, weil der Aschengehalt auch bei Kohlen vom gleichen Fundorte oft beträchtlich wechselt;

4) dass man, wenn derartige Versuche der Zeit nach weit auseinander fallen, nicht das eine Mal in dem stark incrustirten, das andre Mal in dem von »Stein« befreiten Kessel arbeite;

5) dass man die Dämpfe bei allen Versuchsreihen unter der gleichen Spannung entweichen lasse;

6) dass man einen jeden Versuch längere Zeit — tagelang — und alle Versuche ungefähr gleichlang fortführe, um den Einfluss des beim Versuchsanfange kalten Mauerwerkes des Herdes etc. möglichst gering zu machen, und die Feuerung gleichmässig und so lebhaft führe, dass der Kesselinhalt immer siede;

7) dass man die Zwischenräume für Speisung des Kessels bei allen Versuchen möglichst gleich mache, und durch den ganzen Versuch hindurch annähernd das gleiche Niveau des Wassers im Kessel erhalte, und nie durch zu grosse Mengen kalten Speisungswassers das Sieden unterbreche;

8) dass man die Menge des erzeugten Dampfes besser aus dem Unterschiede des Kesselinhaltes am Ende des Versuchs und am Anfange des Versuchs nebst Zurechnung der Speisewasser, als durch Auffangen der Condensationswasser bestimme, weil bei letzterem Verfahren leicht viel verloren geht;

9) es ist zweckmässig und trägt zur Erzielung eines genauen Re-

sultates bei, wenn man die oben in diesem Paragraph bei den Versuchen mit dem Calorimeter angegebene Correctur wegen der Absorption der Metallmasse des Kessels anbringt. Es sind aber sowohl hinsichtlich der Wahl des Apparates, als der Leitung der Versuche, der Benutzung der rohen Resultate und deren Umrechnung in die corrigirten noch sehr viele Rücksichten zu nehmen, die hier nicht auseinander gesetzt werden können. Versuche derart in grösserer Ausdehnung und zur Veröffentlichung bestimmt erfordern das Studium der Werke von *Johnson**), *Brix***) und *Hartig****).

§ 117. **Das Bestimmen des theoretischen Heizeffects** setzt die folgenden Lehren voraus.

Alle Bestandtheile, woraus irgend ein Brennstoff bestehen mag, lassen sich eintheilen in verbrennliche und unverbrennliche.

Verbrennlich sind namentlich der Kohlenstoff und Wasserstoff (Schwefel freilich auch, er ist jedoch als ein schädlicher Bestandtheil zu betrachten und kommt in Brennmaterialien, z. B. Steinkohlen, nicht in so beträchtlicher Menge vor, dass seine Verbrennungswärme von grossem Einflusse sein könnte). Gewöhnlich ist noch Sauerstoff vorhanden, welcher unverbrennlich ist. Ausser diesen Bestandtheilen finden sich fast ohne Ausnahme 1) Feuchtigkeit, 2) mineralische Bestandtheile, sog. Aschenbestandtheile.

Denken wir uns einen ganz trockenen, aschenfreien Brennstoff, der aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe.

Die Erfahrung hat bewiesen, dass der Wärmeeffect von einer Reihe von Stoffen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, nahezu gleich ist der Summe der Wärmeeffecte, die erhalten werden durch Verbrennen einer so grossen Menge freien Kohlenstoffs und Wasserstoffs, als in dem fraglichen organischen Körper enthalten sind. Zu unserem Zwecke wird dieser Erfahrungssatz verallgemeinert, d. h. angenommen, es sei das Nämliche bei allen brennbaren Verbindungen der Fall.

Man ermittelte, dass der Wärmeeffect von 1 Gewichtstheile Kohlenstoffe beim Verbrennen zu Kohlensäure = 8080 (in runder Zahl 8000), und derjenige eines Gewichtstheils Wasserstoff beim Verbrennen zu Wasser = 34462 (in runder Zahl 34000) Calorien betrage.

Wenn man also die Kohlenstoffprocente mit 8000, und die Wasserstoffprocente mit 34000 multiplicirt und die Producte addirt, so erhält man den Wärmeeffect des nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Brennmaterials.

Welchen Einfluss übt der Sauerstoff?

*) A report to the Navy department of United States on American coals etc.

**) Untersuchungen über die Heizkraft der wichtigsten Brennstoffe des Preussischen Staates. Berlin 1853.

***) Untersuchungen über die Heizkraft der Steinkohlen Sachsens. Leipzig 1860.

Die Berechnung kann auf gleiche Weise ausgeführt werden; nur muss soviel Wasserstoff zuerst in Abzug gebracht werden, als von dem Sauerstoffgehalte des Brennmaterials gefordert wurde, um damit Wasser zu bilden. Ein Beispiel wird dies erläutern.

Es enthält Lindenholz 49,40 % Kohlenstoff
6,86 % Wasserstoff
und 43,73 % Sauerstoff.

Der Sauerstoff erfordert 5,466 Wasserstoff, um Wasser zu bilden, es bleibt also übrig noch 1,39 Wasserstoff.

Es ist nun 49,40 × 8000 = 395200 der Wärmeeffect des Kohlenstoffs
und 1,39 × 34000 = 47260 - - des Wasserstoffs
442460 der Gesammteffect von 100 Theilen des Holzes also 4424 derjenige von einem Gewichtstheile. D. h. er ist ungefähr halb so gross als der eines Gewichtstheils reiner Kohle (wenn diese zu CO_2 verbrannt wird).

Die Arbeit, die der Rechnung vorausgehen muss, ist also die Elementaranalyse des Brennstoffes. Anleitung zu dieser ist im vorigen Capitel gegeben. Gleichzeitig muss aber bestimmt werden der Wassergehalt, der begreiflich einen sehr grossen Einfluss auf den Wärmeeffect der Brennmaterialien ausübt. Nicht nur das derselbe von der Masse des Ganzen als nicht brennbare, also unwirksame Materie abgezogen werden muss, sondern es verlangt dies Wasser, um Wasserdampf zu werden, Wärme, und macht dieselbe latent.

Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes ist deswegen sehr wichtig. Dieselbe wird im Ganzen in derselben Weise vorgenommen, wie im vorigen Capitel bei der Elementaranalyse angegeben ist.

Bei Steinkohlen wird das hygroskopische Wasser durch Erwärmen bei 90 bis 100° C. bestimmt. Höhere Temperaturen anzuwenden ist nicht rathsam, da viele Kohlen wenig über 100° C. schon anfangen sich zu zersetzen. Man thut gut, das Wägen der gepulverten Masse in einem bedeckten Gefässe (einem Tiegel oder Schälchen) vorzunehmen, damit nicht Feuchtigkeit während des Abwägens aufgenommen werden kann.

Soll Holz auf Feuchtigkeitsgehalt geprüft werden, so ist es in Form von Holzspähnen auf ähnliche Weise zu trocknen, wie die Kohle. Man darf jedoch nicht vergessen, dass auch Holz, welches Monate lang trocken gelegen (lufttrockenes), noch 15—18 % Wasser enthält. Man unterscheidet deshalb bei Mittheilung der Analysen »frisches«, »lufttrockenes« und »bei höherer Temperatur (bis 120° Cels.) getrocknetes« Holz.

Soll der Stickstoffgehalt, der in manchen Brennmaterialien wie z. B. in den Steinkohlen nicht unbedeutend ist, ganz genau bestimmt werden, so unterwirft man die Substanz einer vollständigen Verbrennung nach Art der org. Elementaranalyse und bestimmt den Stickstoff volumetrisch. Zu Resultaten von ziemlicher Genauigkeit gelangt man hingegen auch, indem man den Stickstoff durch Glühen des Brennmaterials mit Natronkalk in

Ammoniak überführt und das letztere in schon früher angegebener Weise auf titriranalytischem Wege bestimmt.

Die Aschengehaltsbestimmung ist namentlich bei Steinkohlen und Torf, sowie bei Torfkoke und Steinkohlenkoke, weil die mineralischen Bestandtheile in diesen Stoffen ausserordentlich hoch steigen können, sehr wichtig.

Eine kleine Menge gepulverter, wie angegeben getrockneter Kohle etc. wird abgewogen (bei Steinkohlen reicht 1 — 2 Grm. hin, von aschenärmeren Stoffen nimmt man etwas mehr), bringt das Pulver in einen abgewogenen Porzellantiegel, stellt diesen offen und etwas schräg liegend, so dass Luft zutreten kann, über die Flamme einer gut ziehenden Spirituslampe, oder einer Gaslampe, bis das Zurückgebliebene keine schwarzen verbrennlichen Theile mehr enthält und wägt dann ab.

Die Einäscherung geht auch im Muffelofen sehr gut und schnell vor sich.

Man kann dieselbe auch im Sauerstoffgase vornehmen und bedient sich alsdann dazu entweder des Platinschiffchens, welches mit der Substanz beschickt und in einer Glasröhre wie bei der Elementaranalyse unter Sauerstoffüberleiten zum Glühen erhitzt wird, oder eines Platintiegels. In diesem letzteren Falle erhitzt man zuerst gelinde über der Flamme, bis Verkokung der Kohle eingetreten ist, und leitet dann einen langsamen Strom Sauerstoffgas mit Hülfe eines 5 mm weiten Platinrohres in den schief stehenden Tiegel, welcher durch ein ausgeschnittenes Platinblech bedeckt wird. In diesem Falle hat man nicht zu befürchten, dass Aschentheilchen von dem Sauerstoffstrome mit fortgerissen werden, was jedoch leicht der Fall ist, wenn man sich einer fein durchbohrten Zuleitungsröhre bedient. Die Einäscherung im Sauerstoffstrome geht schnell von Statten und ist dann besonders zu empfehlen, wenn man es mit einem schwer verbrennlichen Materiale zu thun hat.

Oft soll in gewissen Brennmaterialien der Gehalt an Schwefel bestimmt werden. In Steinkohlen findet sich z. B. nicht selten Pyrit (FeS_2) eingesprengt, was der Verwendung derselben für manche metallurgische Zwecke schaden kann (so kennt man den schädlichen Einfluss, den ein gewisser Schwefelgehalt auf die Qualität des Eisens ausübt) und ist in solchen Fällen begreiflicherweise eine quantitativ genaue Bestimmung des Schwefels von Wichtigkeit. Natürlich genügt es hierbei nicht, das Brennmaterial bloss einzuäschern, die Asche auszulaugen und in der Lösung die Schwefelsäure zu bestimmen, indem bei der Verbrennung ein Theil des Schwefels als schwefligе Säure fortgeht, sondern man nimmt die Einäscherung nach Beimischung von Soda und einem Sauerstoffe abgebenden Agens wie Salpeter oder chlorsaures Kali vor. Dabei beobachtet man die gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln (wie z. B. Zugabe von Kochsalz zum Gemische, um eine explosionsähnliche, Verluste nach sich ziehende Oxydation zu verhindern). Der Schwefel wird alsdann als Schwefelsäure be-

stimmt durch Auslaugen der Schmelzmasse und gewöhnliche Fällung in Form von schwefelsaurem Baryt.

Phosphor, der eine ähnliche wichtige Rolle spielt wie Schwefel, könnte auf dieselbe Weise bestimmt werden.

Nach *Eschka* bestimmt man den Schwefel in Steinkohlen und Koks, indem man die gepulverte Masse, gemischt mit Natriumcarbonat und Magnesiumoxyd, unter Zutritt der Luft in einem Platintiegel einäschert und die Asche nachher zur vollständigen Umwandlung des Schwefels in Schwefelsäure noch einige Zeit mit Ammonnitrat erhitzt. Man verfährt bei dieser, sehr genaue Resultate gebenden Methode folgendermassen: 1 Grm. der feinzerriebenen Kohle wird mit 1 Grm. gebrannter schwefelsäurefreier Magnesia und $^1/_2$ Grm. reinem kohlensaurem Natron innig gemengt und in einem Platintiegel unter öfterem Umrühren so lange über einer *Bunsen*'schen Flamme erhitzt, bis die Kohle vollständig verbrannt ist, was daran erkannt wird, dass die graue Farbe der Mischung in eine gelbliche oder bräunliche übergegangen ist. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Tiegels mit 0,5 bis 1 Grm. salpetersaurem Ammoniumoxyd zusammengerieben und nochmals 5 bis 10 Minuten lang der Glühhitze ausgesetzt. Alsdann wird der Rückstand mit Wasser erwärmt, mit Salzsäure übersättigt und heiss mit Chlorbaryum gefällt. Man kann auch den ersten Glührückstand direct mit wässeriger Bromsalzsäure zusammenbringen, nach geschehener Lösung filtriren und heiss mit Chlorbaryum fällen. Die Operation nimmt gewöhnlich 1 Stunde Zeit in Anspruch und erkennt man ihr Gelingen daran, dass beim Auflösen der geglühten Masse keine Kohle zurückbleiben darf, anderenfalls der Versuch als misslungen zu betrachten ist und wiederholt werden muss.

Stock schreibt folgender Methode Schnelligkeit und Genauigkeit zu.

Kohle oder Koks wird feingepulvert mit den gleichen Gewichten reinem Kalk in einer Plantinschale gemischt, mit Wasser versetzt, bis ein dünner homogener Brei entsteht, so dass jedes Kohlepartikelchen gut mit der Kalkmilch in Berührung kommt und dann das Ganze zur Trockne verdampft. Mit einem Platindrahte zerrührt man die Masse, zertheilt sie gut und erhitzt dann die Schale zu heller Rothgluth, bis alle Kohle vollständig verbrannt ist. Hierauf fügt man der erkalteten Masse ein der Kohle entsprechendes Gewicht trockenes salpetersaures Ammoniak zu und einige Tropfen Wasser, bringt allmählich zur Trockne, erhitzt einige Zeit zur Rothgluth, und nach dem Erkalten, Lösen in verdünnter Salzsäure, bestimmt man die Schwefelsäure in gewöhnlicher Art durch Fällen als Baryumsulfat.

Man kann auch die Kohle wie bei der org. Elementaranalyse beschrieben mit gepulverter Borsäure gemengt im Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrennen, die Verbrennungsproducte in verdünnter Bromsalzsäure auffangen und in derselben die Schwefelsäure als schwefelsauren

Baryt bestimmen. Zur Absorption der Schwefelsäure und schwefligen Säure eignet sich der S. 256 beschriebene Glasperlenapparat am besten.

Es kann mit Bezug auf den Aschengehalt der Kohle auch noch eine andere Frage gestellt werden, nämlich die nach dem Verhalten im Feuerraume. Viele Aschen von Steinkohlen schmelzen etwas und backen bald, Kohlentheilchen einschliessend, zusammen. Es wird deshalb bei Untersuchung auf den praktischen Nutzeffect darauf gesehen und notirt, wie sich die Asche verhält. Freilich nur annähernd kann ein Urtheil über den Werth gewisser Brennstoffe, namentlich des Torfes und der Kohlen gefällt werden, das lediglich auf die Kenntniss des Aschen- und Wassergehaltes gegründet ist. Dass dies Verfahren ungenau sein müsse, geht aus dem Obigen zur Genüge hervor.

Es möge hier noch eine ältere Methode zur Bestimmung der Heizkraft erwähnt werden, welche nach *Berthier* folgendermaassen ausgeführt wird. 1 Grm. des getrockneten möglichst fein zertheilten Brennmaterials wird mit 40—50 Grm. fein gesiebter Bleiglätte (Pb O) in einer Bleitute innig gemengt, das Gemenge noch mit 20—25 Grm. Glätte bedeckt und in einem vorher bis zur Rothgluth erhitzten Muffelofen oder Windofen möglichst rasch von oben nach unten zum Rothglühen erhitzt. Die org. Substanz verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs des Bleioxyds und reducirt also einen entsprechenden Theil Blei. Nach $^3/_4$—1 Stunde, wenn die Bleiglätte in dünnen Fluss gekommen, nimmt man den Tiegel heraus und lässt ihn langsam erkalten. Dann zerschlägt man ihn, befreit das gebildete Bleikorn gut vom anhängenden Bleioxyd und wägt es. Nöthigenfalls entfernt man die letzten Antheile adhärirender Glätte durch Lösen in Essigsäure.

1 Theil reiner Kohlenstoff reducirt 34, Koks 22—29, Holzkohlen 28—33,5, Steinkohlen bis 31, Anthracit bis 33, Braunkohlen 14—26, Torf 10—27, Holz 12—15 Theile Blei. Da 1 Theil Kohlenstoff 34 Theile Blei reducirt, so entspricht im Vergleich zum Kohlenstoffe 1 Theile reducirtes Blei $= \frac{8000}{34} = 235$ Calorien.

Die Methode selbst beruht auf der ganz unrichtigen Voraussetzung, dass der Heizeffect einer organischen Substanz proportional sei der Menge Sauerstoff, die sie beim Verbrennen aufnimmt, oder, was dasselbe ist, proportional der reducirenden Kraft desselben auf das Bleioxyd. In jeder andern Hinsicht sehr bequem und rasch ausführbar, lässt sich die *Berthier*'sche Methode immerhin noch für vergleichende Untersuchungen wohl gebrauchen. Je kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer übrigens das zu untersuchende Brennmaterial, um so kleiner ist der im obigem Verfahren eingeschlossene Fehler, d. h. um so weniger weichen die erhaltenen Werthe von den neuern calorimetrischen Ermittlungen ab. (Solche Brennmaterialien wären also z. B. Steinkohlen, Koks, Holzkohle, Anthracit.)

Von grossem Interesse ist es, für die Beurtheilung einer Steinkohle ihr Koksausbringen zu bestimmen, insofern diese Bestimmung auf der einen Seite einen Anhaltepunkt für den Gasreichthum der Kohle bietet und auf der anderen Seite einen Einblick in die Backfähigkeit derselben gewährt, gleichzeitig aber auch gestattet, die sonstigen physikalischen Eigenschaften des Koks zu prüfen. Bei diesen Bestimmungen ist zu berücksichtigen, dass die Koksausbeute verschieden ausfällt, je nach der bei der Verkokung angewendeten Temperatur, und wohl auch variirt je nach der Menge der angewendeten Kohle bei sonst gleichbleibender Temperatur. *Schorndorf*, der die Steinkohlen des Saarbeckens untersucht hat, verfährt auf folgende empfehlenswerthe Weise. 2 Grm. der feingesiebten Kohle (Sieb 1200 Maschen pro □cm) werden in einen Platintiegel von 28 mm Höhe lose eingetragen, der gut schliessende Deckel aufgelegt und nun mittelst eines *Bunsen*'schen Brenners von 20 cm freier Flammenhöhe die Verkokung vorgenommen. Man erhitzt so lange, bis die zwischen Tiegel und Deckel auftretende leuchtende Flamme verschwindet, was fast momentan geschieht und lässt dann den Tiegel erkalten. Da die Kohlen beim Trocknen sich verändern und im getrocketen Zustande sehr hygroskopisch sind, so verwendet man bei der Verkokung die ungetrocknete Kohle und bestimmt somit neben den flüchtigen Bestandtheilen der Kohle auch das hygroskopische Wasser derselben. Aus diesem Grunde muss eine besondere Bestimmung des letzteren nebenhergehen, wobei gleichzeitig die getrocknete Kohle zur späteren Aschenbestimmung benutzt werden kann. Aus den erhaltenen analytischen Daten ergiebt sich durch einfache Rechnung, die Koksausbeute, die flüchtigen Bestandtheile, das hygroskopische Wasser und der Aschengehalt in Procenten.

XXI. Capitel.

Industriegase. Untersuchung derselben.

Zu den hier in Betracht kommenden Gasen gehören die Generatorgase, die Hochofengichtgase und die Rauchgase der Feuerungen von Dampfkesseln, Oefen und dergleichen, an welche sich dann noch anschliessen die Gase der Schwefelsäurekammern, der Chlorkalkkammern, der Kohlensäureöfen für Rübenzuckerfabriken und Ammoniaksodafabriken etc. etc. Die Generatorgase und die Hochofengichtgase, welche als gasförmige Brennstoffe in der Praxis eine grosse Rolle spielen, weichen in qualitativer Beziehung nicht wesentlich von einander ab und unter-

scheiden sich nur durch einen Gehalt an höheren Kohlenwasserstoffen, welche den Gichtgasen fehlen, den Generatorgasen aber stets beigemengt sind. Für den Heizwerth des Gases als Brennmaterial ist es von keiner Bedeutung, die leichten und schweren Kohlenwasserstoffe getrennt zu bestimmen, umsomehr als die Natur der letzteren nicht immer bekannt ist; es genügt vollständig, die Gesammtkohlenwasserstoffe, wenn sie überhaupt bestimmt werden sollen, als Grubengas in Rechnung zu bringen, wie dieses von *Stöckmann* geschehen ist. Ausschliesslich geringer Mengen von Schwefel und Ammoniumverbindungen bestehen die Generatorgase aus: Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, höheren Kohlenwasserstoffen, Grubengas, Wasserstoffgas und Wasserdampf. Die Gichtgase enthalten wie bemerkt dieselben Verbindungen mit Ausschluss der höheren Kohlenwasserstoffe. Um ein Bild von der Zusammensetzung der beiden Gasarten zu geben, mögen hier zwei Analysen derselben von *Stöckmann* Platz finden, in welchen die Kohlenwasserstoffe der Generatorgase als Grubengas (CH_4) aufgeführt sind. Aus der verhältnissmässig geringen Menge der letzteren erkennt man die Berechtigung für die angegebene Berechnung der Kohlenwasserstoffe als CH_4 und gleichzeitig die grosse Uebereinstimmung der Generator- und Gichtgase in Betreff ihrer Zusammensetzung:

	Generatorgas	Gichtgas
Stickstoff . .	62,57 Vol. %	52,66
Kohlensäure .	7,43 - -	6,15
Kohlenoxyd .	18,81 - -	23,59
Grubengas .	2,04 - -	0,66
Wasserstoff .	5,53 - -	1,61
Wasserdampf .	3,62 - -	15,33
	100,00	100,00

Während die Gichtgase als Nebenproduct des Hochofenbetriebes zu betrachten sind und deshalb von wechselnder Zusammensetzung auftreten, was besonders für Kohlenoxyd und Kohlensäure gilt, so sind die Generatorgase von stabilerer Zusammensetzung und ist bei denselben für ein und denselben Apparat das Verhältniss der Kohlensäure und des Kohlenoxydes ein viel constanteres. Es ist begreiflich, dass eine absolut vollkommene Vergasung des Brennstoffes, wobei nur der zur Bildung von Kohlenoxyd eben nothwendige Sauerstoff gebraucht würde, auch ein Generator Gas liefern würde, welches das Minimum von Kohlensäure enthielte. Es ergiebt sich daraus, dass schon die alleinige Bestimmung der Kohlensäure und des Kohlenoxydes in dem Generatorgase uns werthvolle Aufschlüsse über den guten und schlechten Gang des Generators gestatten.

Die Rauchgase bestehen, vorausgesetzt dass der Brennstoff vollständig verbrannt wird, aus Stickstoff, Kohlensäure, Sauerstoff und Wasserdampf. Findet jedoch die Verbrennung unvollkommen statt, so sind den

Rauchgasen auch noch ausserdem Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und selbst Wasserstoff beigemengt, und demgemäss erstreckt sich die Untersuchung der Verbrennungsgase in erster Linie auf Kohlensäure, Kohlenoxyd und freien Sauerstoff und nur bei genauen und vollständigen Analysen auf die letztgenannten Bestandtheile, Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff. Nur selten wird in den Generator-, Gicht- und Rauchgasen der mitgeführte Staub oder Russ bestimmt.

Es kann hier nicht die Absicht sein, den genauen Gang einer vollständigen Analyse eines Gases zu geben und verweisen wir dazu auf *R. Bunsen*'s Gasometrische Methoden und auf *C. Stöckmann*, die Gase des Hochofens und der *Siemens*-Generatoren, Ruhrort. Es sollen hier nur die Apparate und Methoden besprochen werden, welche gestatten, in der kürzesten Zeit die verschiedensten Industriegase auf ihre hauptsächlichsten Bestandtheile zu prüfen und ihrer Quantität nach zu bestimmen, wobei gleichzeitig auf das bei der Bestimmung der Kohlensäure mit Hülfe des *Winkler*'schen Apparates S. 108 bis 111 Gesagte verwiesen wird.

Ein jetzt vielfach gebrauchter Apparat, welcher gestattet in einem Gasgemenge gleichzeitig Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff zu bestimmen, ist der von *Orsat* angegebene und von *Fischer* vereinfachte und verbesserte Apparat Fig. 81 (*A*), welcher, wie die Zeichnung angiebt, sich stabil in einem tragbaren Holzkasten befindet. Die Bürette *A*, welche in einem Glascylinder eingeschlossen und mit dem unteren Ende durch einen Kautschukschlauch mit der Wasserflasche *E* verbunden ist, fasst 100 C. C. und ist ihr unterer engerer Theil, welcher 40 C. C. fasst, in $^1/_5$ C.C. getheilt, während der obere weitere Theil in ganze C. C. eingetheilt ist. Die Bürette steht mit Hülfe des dickwandigen Capillarröhrensystems mit den Absorptionsgefässen *B*, *C*, *D* in Verbindung, welche, um eine grössere Absorptionsfläche zu bieten, noch mit engen Glasröhren gefüllt sind. *a*, *b*, *c* sind gewöhnliche, einfach durchbohrte Hähne, *d* ein *Winkler*'scher Hahn, der wie Fig. 82 (*B*) zeigt, ausser der einfachen Durchbohrung noch eine Längsbohrung besitzt. Das äussere Ende *a*

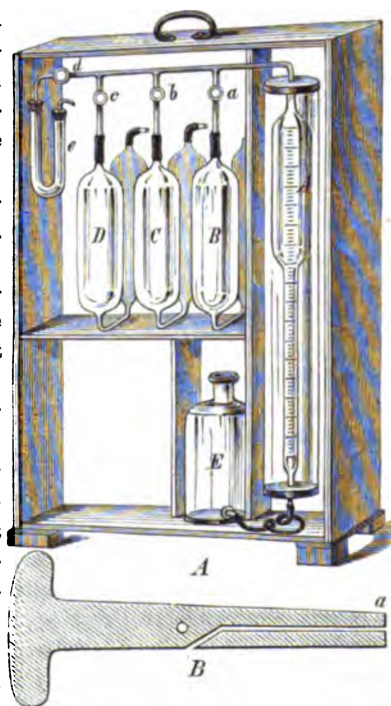


Fig. 82.

desselben kann durch einen Gummischlauch mit einem Aspirator verbunden werden und gelingt es dadurch leicht bei richtiger Stellung des Hahnes das Rohr *e* und das damit verbundene Gaszuführungsrohr mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen. Das Rohr *e* ist mit etwas Wasser versehen und mit Baumwolle lose gefüllt, um allen Staub zurückzuhalten und das Gas vollständig mit Wasserdampf zu sättigen. Ist der Hahn *d* so gestellt, dass er mit der äusseren Luft communicirt und wird die mit Wasser gefüllte Flasche gehoben, so wird sich *A* vollständig mit Wasser füllen und die Luft aus *d* entweichen. Wird jetzt *d* nach *A* hin geschlossen, der Hahn *a* geöffnet und die Flasche *E* gesenkt, so wird sich das Absorptionsgefäss *B* bis zur Marke, gleich unterhalb des Hahnes *a*, mit der Absorptionsflüssigkeit füllen, worauf alsdann der Hahn *a* geschlossen wird. Auf gleiche Weise werden *C* und *D* mit den absorbirenden Flüssigkeiten aus den communicirenden, gleichgrossen, hinten liegenden Gefässen gefüllt. Nachdem dann das Gas durch den Aspirator angesaugt ist, wird durch den Hahn *d* die Verbindung von *e* und *A* hergestellt, vorher aber durch Heben der Flasche *E* die Bürette *A* vollständig gefüllt. Wird dann *E* wieder gesenkt, so füllt sich *A* mit dem zu untersuchenden Gase. Man kann durch abermaliges Heben von *E* und bei gehöriger Stellung von *d* das Gas nochmals entweichen lassen, wodurch die geringen Mengen von Luft, welche in den Capillarröhren vorhanden waren, entfernt werden. Ist auf diese Weise dann *A* mit dem Gase gefüllt, so wird durch dieselbe beschriebene Manipulation das Gas nacheinander nach *B*, *C* und *D* gedrückt und jedesmal durch Zurücksaugen nach *A* das in *B*, *C* und *D* absorbirte Gasquantum gemessen. Bei der Bestimmung der Kohlensäure, des Sauerstoffs und des Kohlenoxyds in einem Gase ist *B* mit Kalilauge, *C* mit pyrogallussaurem Kali und *D* mit Kupferchlorürlösung gefüllt. Statt reinem Kupferchlorür bedient sich *Orsat* einer Flüssigkeit, welche er durch Schütteln von Kupferhammerschlag mit einem Gemenge von gleichen Volumen gewöhnlichem Ammoniaks und kalt gesättigter Salmiaklösung erhält. Zur Fernhaltung des Sauerstoffs aus *B*, *C* und *D* sind die mit demselben communicirenden Gefässe durch ein gemeinschaftliches Glasrohr mit drei Querstücken und durch Gummischläuche mit einem schlaffen Gummiballon von ca. 200 C.C. Inhalt verbunden. Der ganze Apparat von *Fischer* nimmt einen Raum von 50 cm Höhe und 25 cm Breite ein, er ist sehr handlich und leicht transportabel und dieserhalb, neben den sicheren Resultaten die er liefert, allen anderen *Orsat*-Apparaten vorzuziehen.

Von *Bunte* ist eine Glasbürette construirt worden, die sich von den Apparaten von *Winkler* (Seite 109) und dem eben beschriebenen von *Fischer-Orsat* dadurch unterscheidet, dass die absorbirenden Flüssigkeiten nach ihrer jedesmaligen Anwendung ohne Gasverlust aus der Bürette entfernt werden können, wodurch es ermöglicht wird eine unbegrenzte Zahl von absorbirenden Mitteln anzuwenden. Die Einrichtung gestattet

ferner, dass das in der Bürette eingeschlossene Gas nach jeder Absorption unter gleiche Druckverhältnisse gebracht werden kann. Die Bürette *A* (Fig. 83) ist von dem *Winkler*'schen Hahne *a* (Fig. 83) bis zu dem gewöhnlichen Hahne *b* in etwas mehr als 110 C. C. und diese in Bruchtheile getheilt. *t* ist ein Trichter der bis zur Marke *m* 25 C.C. fasst und den oberen Theil der Bürette bildet. Soll die Bürette mit Gas gefüllt werden, so wird *a* vermittelst eines Kautschukschlauches mit der Gasleitung verbunden und durch *b* so lange Gas gesaugt, bis alle Luft aus *A* entfernt ist. Hierauf werden *a* und *b* geschlossen und über die Spitze von *a* ein an dem einen Ende mit einem Glasstäbchen verschlossener Kautschukschlauch gesteckt. Damit das in der Bürette eingeschlossene Gasvolum auf 100 C. C. und unter bekannten Druck gebracht wird, drückt man durch den mit dem Trichter *T* und der Spitze der Bürette verbundenen und mit Wasser vollständig gefüllten Gummischlauch Wasser in die Bürette bis zum Nullpunkte derselben, schliesst dann *b* und öffnet *a* nach *m* hin, wodurch ein Theil des Gases entweicht und der eingeschlossene Rest desselben unter dem Drucke der Atmosphäre und einer einige Centimeter hohen Wassersäule steht. Auf gleiche Weise kann bei jedem beliebigen Stande der Flüssigkeit in der Bürette das Gas unter gleiche Druckverhältnisse gebracht werden und es ist bei der üblichen Angabe der Versuchsresultate in Procenten des Gesammtvolums eine Correction für den Druck, der vor jeder Ablesung gleich gemacht wird, nicht nöthig.

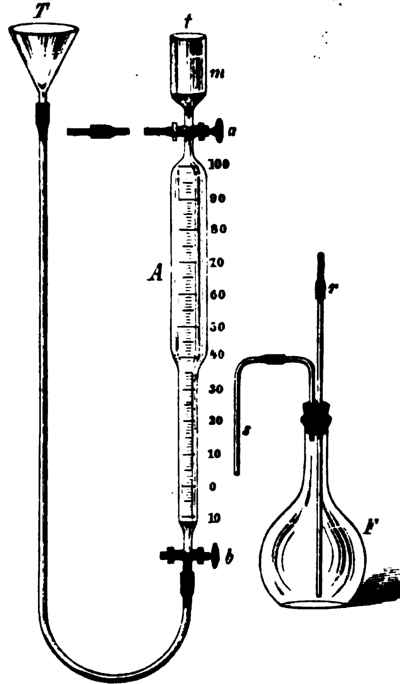


Fig. 83.

Angenommen die Bürette sei unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln mit einem Rauchgase gefüllt, in welchem Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd bestimmt werden soll, so wird auf folgende Weise verfahren. Die capillar gebohrte Spitze *b* der Bürette wird durch den Gummischlauch *r* mit der Flasche *F* verbunden, der Hahn *b* geöffnet, durch Saugen an dem Schlauche *s* der Flasche *F* Wasser aus der Bürette *A* nach *F* gesaugt und nun sofort *b* wieder geschlossen. Die Flasche *F* wird jetzt von der Bürette entfernt und deren Spitze in eine Schale mit Kali-

lauge getaucht, welche beim nun folgenden Oeffnen des Hahnes *b* nach *A* eindringt und das ausgesaugte Wasser ersetzt. Durch kräftiges Schütteln der Bürette, wobei sie, um Erwärmung des Gases zu vermeiden, nur oben und unten angefasst wird, wird die Kohlensäure vollständig absorbirt. Nachdem dieses geschehen, wird durch den Hahn *a*, *t* mit *A* in Verbindung gesetzt, wodurch Wasser bis zur vollständigen Druckausgleichung nach *A* eintritt. Das verschwundene Volum Kohlensäure ergiebt durch Ablesen an der Bürette den Volumenprocentgehalt derselben in dem Rauchgase. Der Sauerstoffgehalt des Gases wird auf gleiche Weise durch Absaugen eines Theiles der Kalilauge und Eintretenlassen von pyrogallussaurem Kali ermittelt. Soll nun nach dieser Bestimmung diejenige des Kohlenoxydes erfolgen, so muss vorher das pyrogallussaure Kali aus der Bürette vollständig entfernt werden. Es geschieht dieses durch wiederholtes Absaugen der Flüssigkeit aus *A* durch *b* und Einfliessenlassen von Wasser durch *a* aus *t*, bis das Absorptionsmittel vollständig entfernt ist, worauf die Einführung des Kupferchlorürs auf bekannte Weise erfolgt.

Es ist leicht einzusehen, dass auch complicirte Gasgemenge unter Anwendung der nothwendigen Absorptionsmittel: Schwefelsäure, Brom etc. mit der *Bunte*'schen Bürette untersucht werden können, wie dieses oben schon erwähnt wurde.

Zur gleichzeitigen Bestimmung des Wasserstoffs und der Kohlenwasserstoffe in einem Gasgemenge neben Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff leitet *Orsat*, nachdem die drei letzteren Gase auf bekannte Weise ermittelt und entfernt sind, das restirende Gas, nachdem ihm ein bekanntes Volumen Luft und Wasserstoff zugefügt ist, durch eine glühende Platinspiralröhre, und verbrennt auf diese Weise den Wasserstoff und die Kohlenwasserstoffe. Nach gehöriger Abkühlung des Gases wird das verbleibende Gas in die Bürette gedrückt, die Contraction bestimmt und dann in den Absorptionsflaschen die gebildete Kohlensäure und der rückständige Sauerstoff absorbirt.

Von *Coquillon* ist ein ähnlicher Apparat construirt, dazu dienend, den Grubengasgehalt einer Grubenluft zu bestimmen und den er Grisoumeter genannt hat. In dem von ihm gleichfalls construirten Carburometer wird gleichzeitig auch noch die Kohlensäure der Grubenluft vorher ermittelt. Fig. 84 erläutert letzteren Apparat. *A* ist die Messröhre, *D* ein Absorptionsgefäss für Kohlensäure mit Kalilauge gefüllt, *C* ein gleiches Gefäss mit Wasser gesperrt und *B* ein Glashütchen mit einem Kautschukpropfen verschlossen, durch welchen die zwei Polenden einer kleinen galvanischen Batterie gehen, die im Hütchen selbst durch eine Palladiumspirale verbunden sind, welche durch den galvanischen Strom zum Glühen gebracht werden kann. Das zu untersuchende Gas wird in einer eigens dazu gefertigten Röhre *G* aufgefangen, letztere, wie Fig. 83 zeigt, mit dem Apparate verbunden und mit Hülfe der Flasche *F* die Bü-

rette *A* mit Gas gefällt. Indem das Gas auf bekannte Weise bei geschlossenen Hähnen *a* und *c* und bei geöffnetem Hahne *b* nach *D* gedrückt und alsdann nach *A* zurückgesaugt wird, ergiebt sich aus dem verschwundenen Volumen die in dem Gase vorhandene Kohlensäure. Nachdem nun das Röhrchen *d* des Absorptionsapparates *D* geschlossen ist, wird der Hahn *c* geöffnet, der Palladiumdraht zum Glühen gebracht und das Gas aus *A* langsam nach *C* gedrückt, wobei das Grubengas oder der vorhandene Kohlenwasserstoff zu Kohlensäure und Wasser verbrennt. Nachdem das Gas in *C* sich vollständig abgekühlt hat, wird dasselbe in *A* wieder gemessen, und da nun der beim Verbrennen gebildete Wasserdampf sich condensirt hat, aus der Volumenabnahme der Wasserstoff gefunden.

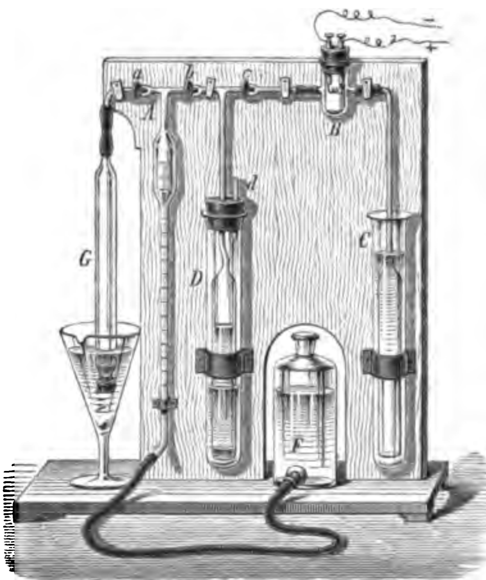


Fig. 84.

Indem nun schliesslich das Gas aus *A* wieder nach *D* gedrückt und dann nach *A* zurückgeführt wird, erhält man das Volumen der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure. Es ist ohne Weiteres verständlich, dass statt des einen Absorptionsgefässes *D* deren drei, wie beim *Orsat*'schen Apparate, vorhanden sein können, und dass ebenso für einen bestimmten Gebrauch, z. B. nur zur Ermittelung von Grubengas, das Gefäss *D* ganz fortbleiben kann, in welchem Falle *C* mit Kalilauge gefüllt wird. In dieser einfachsten Form stellt dann der Apparat das oben erwähnte Grisoumeter dar. Bei der Bestimmung des Grubengases ist zu beachten, dass 1 Volumen Grubengas und 2 Volumen Sauerstoff bei der Verbrennung 1 Volumen Kohlensäure und 2 Volumen Wasserdampf geben. Da sich letzterer condensirt, so verschwinden also für jedes Volumen Grubengas 2 Volumen nach der Verbrennung, und wenn die Kohlensäure absorbirt wird, im Ganzen für jedes vorhandene Volumen Grubengas 3 Volumen. Bei dem Aethylengase verschwinden auf gleiche Weise für jedes Volumen desselben unmittelbar nach der Verbrennung 2 Volumen, und nach der Absorption der entstandenen Kohlensäure im Ganzen 4 Volumen. Im ersteren Falle giebt also das verschwundene Gasvolumen durch 3 dividirt das Volumen des in dem Gasgemenge vorhanden ge-

wesenen Grubengases, im letzteren Falle erhält man dem entsprechend durch Division mit 4 den Volumengehalt an Aethylengas. Nach den Versuchen von *Fischer* giebt der Apparat bei einem Gehalte der Luft von 1,5 bis 8 % Grubengas gute und zufriedenstellende Resultate; anders möchte es aber sein bei einem Gehalte der Luft von nur einigen Zehntel-Procenten Grubengas, wie dieses z. B. der Fall ist bei der Luft in Kohlengruben. In diesem Falle kann es nicht ausbleiben, dass Temperaturveränderungen das Resultat wesentlich alteriren, umsomehr, als das zur Analyse verwendete Luftvolumen immerhin ein kleines genannt werden muss. Für exacte Bestimmungen der Kohlenwasserstoffe und des Wasserstoffs ist daher immer die Methode von *Bunsen* vorzuziehen.

Bunte bestimmt den Wasserstoff und die Kohlenwasserstoffe in einem Gasgemenge, indem er zwei seiner Büretten durch die *Winkler*'schen Hähne mit einem 10 bis 12 cm langen und 3 bis 4 mm weiten Röhrchen von schwer schmelzbarem Glase verbindet, welches in der Mitte verengt ist und daselbst einen 15 cm langen Palladiumdraht enthält, der 6 bis 7 mal auf eine Länge von 2 bis 2,5 cm zusammengebogen ist. Dieser mittlere Theil der Röhre ist mit Drahtnetz umwickelt und kann durch einen *Bunsen*'schen Brenner zum Glühen erhitzt werden. Während die eine Bürette 100 C. C. Gas enthält, welches unter dem Drucke der Atmosphäre und der im Trichteraufsatze befindlichen Wassersäule steht, ist die andere Bürette bis zur Marke im Trichteraufsatze von unten mit Wasser gefüllt und alsdann der untere Hahn geschlossen, der obere Hahn jedoch mit der Verbrennungsröhre durch die horizontale Bohrung in Verbindung gesetzt. Jetzt wird zunächst der Palladiumdraht zum Glühen erhitzt, alsdann der obere Hahn der mit Gas gefüllten Bürette ebenfalls so gedreht, dass Bürette und Verbrennungsröhre in Verbindung stehen, wodurch etwa in den Hahnschlüssen befindliches Wasser durch die Ausdehnung des Gases in die Bürette zurückgedrückt und somit ein Springen der Röhre vermieden wird. Jetzt wird die untere Spitze der mit Gas gefüllten Bürette durch einen Gummischlauch mit einer hochstehenden und mit Wasser gefüllten Flasche verbunden und alsdann an beiden Büretten die unteren Hähne geöffnet. Indem ein das Gummirohr schliessender Quetschhahn behutsam geöffnet wird, dringt Wasser in die gasgefüllte Bürette ein und es fliesst das Wasser aus der anderen Bürette aus, um von dem das Verbrennungsrohr durchstreichenden Gase ersetzt zu werden. Wasserstoff und Kohlenwasserstoff verbrennen dabei vollständig und es gelangt die dabei gebildete Kohlensäure mit dem Gasrückstande in die zweite Bürette. Man öffnet bei dieser den oberen Hahn und lässt Wasser aus dem Trichteraufsatze in die Bürette fliessen, wodurch der Gasrest wieder unter den früheren Druck gebracht wird. Die Volumendifferenz welche sich ergiebt, mit $^2/_3$ multiplicirt, liefert den Gehalt an Wasserstoff des Gases, wenn nur dieses vorhanden war. Ist jedoch gleichzeitig Grubengas zugegen, so muss auch noch auf die früher beschriebene

Weise (siehe S. 579) die Kohlensäure durch Absorption mit Kalilauge bestimmt und alsdann das Gemenge beider Gase berechnet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass ein Volumen gefundener Kohlensäure auch einem Volumen Grubengas entspricht, und dass für jedes Volumen Kohlensäure zwei verschwundene Volumen Wasserdampf für den Wasserstoff des Grubengases in Rechnung gebracht werden müssen. Der Rest des gefundenen, verschwundenen Volumens, mit $^2/_3$ multiplicirt, ergiebt den vorhanden gewesenen Wasserstoff. Gesetzt, ein Gasgemenge enthielt auf 1 Volumen Grubengas (CH_4) zwei Volumen Wasserstoff (H_2), so ergiebt sich folgende Berechnung:

1 Vol. CH_4 + 2 Vol. O = 1 Vol. CO_2 + 2 Vol. H_2O dampf.
2 - H_2 + 1 - O = + 2 - H_2O dampf.

3 Vol. + 3 Vol. = 1 Vol. CO_2 + 4 Vol. H_2O dampf.
6 Vol. = 1 - CO_2 + 4 - H_2O dampf.

Es sind also anfänglich nach der Verbrennung im Ganzen 4 Volumen als Wasserdampf verschwunden und nachträglich durch Absorption mit Kalilauge noch 1 Volumen Kohlensäure. Für dieses eine Volumen Kohlensäure müssen daher für Grubengas im Ganzen 3 Volumen von den verschwundenen 6 Volumen in Rechnung gebracht werden und es bleiben also für den zu berechnenden freien Wasserstoff noch 6 — 3 = 3 Volumen übrig. Diese mit $^2/_3$ multiplicirt geben 2 Volumen für den in dem ursprünglichen Gasvolumen vorhanden gewesenen Wasserstoff.

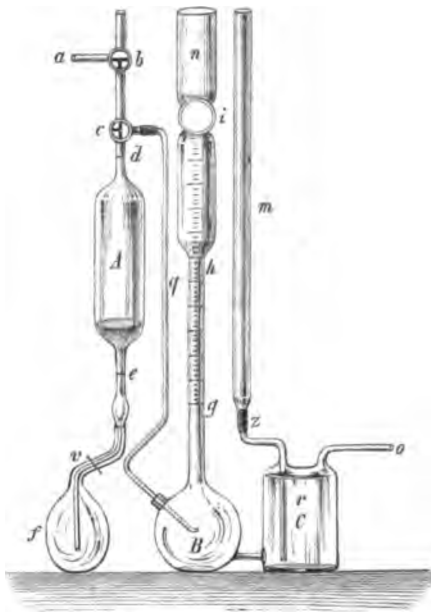


Fig. 85.

Von *M. Liebig* ist ein Apparat angegeben, hauptsächlich zur Bestimmung des Sauerstoffs in den austretenden Gasen der Schwefelsäurekammern. Derselbe enthält für diesen Fall als Absorptionsmittel pyrogallussaures Kali. Beschickt man ihn statt dessen mit Kalilauge, so kann er ebensogut zur Bestimmung der Kohlensäure in einem Gasgemenge dienen und er gestattet in jedem einzelnen Falle eine Bestimmung binnen 5 Minuten auszuführen. Figur 85 erläutert die Einrichtung des Apparates. Die Vollpipette *A*, welche von *e* bis *d* 50 C.C. fasst, steht durch das Capillarrohr *q* mit *B* von 250 C.C. Inhalt in Verbindung und damit auch mit

der Bürette *ghin*. *B* ist ebenfalls mit *C* (400 C. C. fassend) durch das untere, angeschmolzene Querrohr verbunden. *m* ist eine einfache Röhre, welche durch den unteren Gummischlauch mit der an *C* angeschmolzenen Röhre *r* in Verbindung gesetzt ist. *o* wird durch eine Gummiröhre mit einem Gummiballon verbunden, der vermittelst eines Quetschhahnes abgesperrt werden kann. *a* ist das Gaszuführungsrohr, *b* und *c* Dreiweghähne, *f* ein mit Wasser gefüllter Gummiballon, der mit *A* verbunden ist und in welchen ein über die untere Spitze von *A* geschobener Kautschukschlauch bis etwa zur Hälfte hineinragt. *i* ist ein gewöhnlicher, einfach durchbohrter Hahn. Die Bürette *ghi* fast von *g* bis *i* ebenfalls 50 C. C. und ist auf diese Länge in 100 gleiche Theile getheilt und zwar so, dass der untere engere Theil von *g* bis *h* 25 Theile mit $^1/_5$ Theilung erhält, das obere Ende *hi* aber nur mit ganzen Theilen versehen ist. Die Bürette giebt also den Gehalt eines Gases an Sauerstoff etc. auf $^1/_{10}$ Volumen Procente genau an. Beim Gebrauche des Apparates wird *a* mit der Gaszuführung verbunden und *b* und *c* so gedreht, dass durch Drücken an *f* die Pipette *A* mit Wasser bis oben gefüllt wird. Werden dann die Hähne *b* und *c* so gestellt, wie es die Figur anzeigt, und der bei *v* befindliche Quetschhahn hierauf geöffnet, so fliesst das Wasser nach *f* zurück und die Pipette *A* füllt sich mit Gas. Der Hahn *c* wird nun von rechts nach links um 90° gedreht, wodurch *A* mit *B* und der Bürette *ghi* in Verbindung gesetzt wird, welche letztere vorher durch den Kautschukballon an *o* auf bekannte Weise mit der in *C* befindlichen Absorptionsflüssigkeit bis *i* gefüllt worden ist. Der Hahn *i* wird natürlich nach dieser Zeit geschlossen gehalten. Wird jetzt aus *f* Wasser, welches in *A* bis genau bei *e* steht, bis nach *d* gedrückt, so gelangt das eingeschlossene Gas nach *B* und steigt perlförmig in der Bürette auf, daselbst bei pyrogallussaurer Kalifüllung den Sauerstoff vollständig abgebend, wobei die Absorptionsflüssigkeit nach *C* zurückgedrückt wird. Nach geschehener Absorption lässt man durch *i* etwas Wasser aus *n* in die Bürette fliessen, wodurch etwa entstandener Schaum beseitigt wird, stellt dann das Niveau in *m* und der Bürette gleich und liest darauf das Volumen des unter dem Drucke des herrschenden Barometerstandes befindlichen Gases ab. *Lindemann* wendet zur Sauerstoffbestimmung der austretenden Kammergase einen nach *Orsat's* Princip construirten Apparat mit einem einzigen Absorptionsgefässe an, welches er anstatt mit pyrogallussaurem Kali mit dünnen Phosphorstangen beschickt.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in den Saturationsgasen ist von *Scheibler* ein Apparat angegeben, der seinen Zweck schnell und vollstänständig erfüllt und auf den hier deshalb aufmerksam gemacht werden muss.

Ausser den beschriebenen Apparaten sind noch viele andere in Vorschlag gebracht worden, die auf den Principien der hier beschriebenen beruhen, welche vornehmlich in der Praxis Aufnahme gefunden haben. Es wird

nicht schwer sein sich für bestimmte Zwecke den gerade brauchbarsten Apparat zu wählen, wobei besonders hervorgehoben werden mag, dass der *Fischer-Orsat*'sche Apparat den Anforderungen in der Praxis wohl am meisten entsprechen wird.

XXII. Capitel.

Thierkohle.

---

§ 118. Die **Thierkohle**, besonders die **Knochenkohle** (Spodium), hat ihre hauptsächlichste Anwendung in der Rübenzuckerfabrikation und Zuckerraffinerie, wo sie zum Entfärben der Zuckersäfte dient. Man hat zu einigen Anwendungen sogenannte gewaschene Thierkohle, d. h. solche, welcher durch Säuren die Hauptmasse der Aschenbestandtheile entzogen worden ist. Die Knochenkohle enthält nämlich ungefähr 82—92 % von ihrem Gewichte an unverbrennlichen Bestandtheilen, worunter der phosphorsaure Kalk der wesentlichste, der kohlensaure Kalk (durchschnittlich 7 %) der nächstwichtige ist. Diese Bestandtheile lassen sich mit Salzsäure der Kohle entziehen.

Nach *Frühling* und *J. Schulz* schwankt die Zusammensetzung der frischen Knochenkohle je nach dem zu ihrer Darstellung benutzten Rohmateriale innerhalb folgender Grenzen:

Kohlenstoff	7,5	bis	10,5	%
Kohlensaurer Kalk	6,0	-	8,0	-
Schwefelsaurer Kalk	0,15	-	0,25	-
Phosphorsaurer Kalk	75,0	-	80,0	-
Phosphorsaure Magnesia	0,8	-	1,4	-
Chloralkalien	0,2	-	0,5	-
Silicate	0,5	-	0,8	-
Eisenoxydul	0,2	-	0,3	-
Schwefel- und Stickstoffverbindungen	0,5	-	1,4	-

Die Zusammensetzung der verschiedenen Betriebskohlen schwankt nach *H. Schultz* in folgenden Grenzen:

	Maximum	Minimum
Kohlenstoff	8,58	3,20
Kohlensaurer Kalk	10,77	3,63
Schwefelsaurer Kalk	1,41	0,28
Schwefelcalcium	0,28	Spur
Sand etc.	4,18	1,49
Salze durch heisses Wasser entfernbar	0,35	0,15

Der hohe Preis der Knochenkohle hat zu mancherlei Verfälschungen geführt. Man hat derselben zugesetzt gefunden: 1) solche Thierkohle, wie sie in der Blutlaugensalzbereitung dient und welche aus Blut, Horn, Lederabfällen gemacht wird, 2) Holzkohlenstaub, 3) Eisenfeile, gepulverten Hammerschlag, 4) gewisse blauschwarze Schieferarten und erdige Theile, 5) alte, schon oft benutzte und daher weniger wirkungsfähige Kohle.

Das Mittel, um diese fremden Stoffe zu erkennen, ist Einäschern einer abgewogenen Menge und Bestimmen des Gewichtes der Asche; die Zusätze 1 und 2 werden den Aschengehalt vermindern, die 3 und 4 vermehren. Die Beimengung 3 lässt sich in der Asche leicht vom blossen Auge erkennen, aber auch durch die Zusätze 1 und manchmal 4 wird die Asche etwas eisenhaltig und zeigt einen röthlichen Schimmer, während die von reiner Knochenkohle graulichweiss ist. Das Eisen wird durch Behandeln mit Salzsäure, wodurch eine gelbliche Lösung entsteht, und Zusatz von Blutlaugensalzlösung deutlicher erkannt. Schwache Eisenreaction wird aber auch unverfälschte Knochenkohle geben.

Schiefrige Bestandtheile enthalten gewöhnlich Schwefeleisen, das beim Einäschern zum Theil in schwefelsaures Salz umgewandelt wird, und durch Blutlaugensalz in dem wässerigen, etwas angesäuerten Aufgusse eines solchen Aschenrückstandes erkannt werden kann. Kreide und kohlensaurer Kalk lassen sich erkennen an dem stärkeren Brausen bei Säurezusatz; es könnte auch in einem Apparate, wie der zur Alkalimetrie gebrauchte von *Will* und *Fresenius*, die Menge entweichender Kohlensäure bestimmt werden, da die normale Knochenkohle höchstens 5 % durch Entweichung der Kohlensäure verlieren darf.

Es giebt ausserdem noch andere Anhaltspunkte, um solche Verfälschungen zu erkennen.

1) Das Aussehen der Kohle. Sie soll mattschwarz, nicht glänzendschwarz sein. Im letzteren Falle hat man es meistens mit alter, reichlich mit organischen Stoffen incorporirter Thierkohle zu thun, welche in Folge davon zu geringe Porosität besitzt, um in gewünschtem Maasse wirken zu können. Grau bis weisslich gefärbte Kohle ist zu stark geglüht und hat in Folge theilweiser Sinterung an Porosität eingebüsst, oder aber es enthält dieselbe so viel Kalk, dass durch diesen die dunkle Farbe mehr ins Graue bis Weissliche gezogen wird. Röthlichbraune Thierkohle ist zu wenig geglüht, deren Wirkungskraft durch Gehalt an theerigen Stoffen gemindert mit alkalischen Lösungen erwärmt, färbt sie diese braun. Eine gute Kohle haftet vermöge ihrer Porosität fest an der feuchten Zunge.

2) Der Feuchtigkeitsgehalt. Je hygroskopischer eine Thierkohle ist, um so besser ist sie zu taxiren. Der Feuchtigkeitsgehalt wird bestimmt durch Trocknen einer bekannten Menge Kohle bei 120° C. während 2 Stunden und nachheriges Wägen. Hatte die Kohle vorher

einige Zeit an der Luft gelegen, soll sie bis 10 % Feuchtigkeit zeigen. Dieselbe kann durch Befeuchtung noch weitere 10 % Wasser aufnehmen, ohne dass die Kohle deswegen merkbar feucht erschiene.

3) Das scheinbare specifische Gewicht, d. i. das Gewicht eines bestimmten Volumens fein pulverisirter bei 160—180° getrockneter Kohle. Es lassen sich hierdurch die oben unter 3, 4 und 5 genannten Beimengungen erkennen, indem diese das Gewicht der Kohle um ein Bedeutendes erhöhen können. In welcher Weise nun schon Zusätze von alter Thierkohle das scheinbare specifische Gewicht verändern können, zeigen Bestimmungen von *H. Schultz*, nach welchem 1 Liter frische Kohle durchschnittlich 769 Grm., 1 Liter alte Kohle dagegen 904—1170 Grm. wog.

4) Der Aschengehalt. Durch Einäschern der Thierkohle lassen sich die genannten Beimengungen, wie schon oben angegeben, ebenfalls erkennen, indem 1 und 2 den Aschengehalt vermindern, 3, 4 und 5 denselben erhöhen. Asche von frischer Kohle ist meist rein weiss. Röthliche oder bräunliche Asche deutet auf die Beimengungen 3, 4 oder 5 hin.

5) Die chemische Prüfung. Obwohl die Zusammensetzung der Thierkohle, wie vorhin angegeben, je nach ihrem Ursprunge variirt, so haben doch die vielfältigen Analysen verschiedenartiger Sorten keine so grossen Differenzen ergeben, dass nicht Verfälschungen jeder Art nach Qualität und Quantität nachgewiesen werden könnten. Es stimmen die Gehalte an Kohlenstoff, phosphorsaurem und kohlensaurem Kalke, an Schwefel, Eisen und Stickstoff bei frischen, guten Kohlensorten hinlänglich genau überein, um sichere Anhaltspunkte zur Taxirung einer analysirten Kohle geben zu können. Der Kohlenstoff kann bestimmt werden auf elementaranalytischem Wege durch Verbrennung im Glasrohre nach Cap. XIX, S. 543 ff., einfacher, aber weniger genau durch Wägen des bei 110° C. getrockneten Salzsäureextractionsrückstandes, Verbrennen desselben und Wägen der Asche (Silicate). Der Gewichtsverlust ist Kohlenstoff.

Der phosphorsaure Kalk kann mit Hülfe der in Cap. VI, S. 140 u. 141, und in Cap. XVII, S. 435 ff. angegebenen Methoden über Phosphorsäurebestimmung bestimmt werden. Gute Thierkohle soll 75—80 % Calciumphosphat aufweisen.

Der kohlensaure Kalk kann durch directe Titration einer mit heissem Wasser versetzten, gewogenen Quantität Thierkohle mittelst Normalsalzsäure ermittelt werden. Den Sättigungspunkt, resp. Uebersättigungspunkt erkennt man durch Prüfung mit blauem Lackmuspapier. Das Filtrat soll alsdann mit Ammoniak keinen Niederschlag geben, also keinen durch überschüssige Salzsäure gelösten phosphorsauren Kalk enthalten. Da in der frischen Thierkohle und besonders in der schon zur Zuckerraffinerie gebrauchten, sich oft merkbare Mengen von Aetzkalk befinden, so liefert die Bestimmung des kohlensauren Kalks durch Austreiben und

Bestimmen der Kohlensäure nach Cap. VI, S. 143—149 genauere Resultate, allerdings auf umständlicherem Wege. Die Kenntniss des Gehaltes an kohlensaurem Kalke ist besonders von Wichtigkeit, wenn es sich um die Bestimmung der zur Wiederbelebung der Kohle nöthigen Salzsäure handelt. *Scheibler* hat deshalb speciell für die Zuckerfabriken einen Apparat construirt, welcher gestattet, zu dem beregten Zwecke den Gehalt der Kohle an kohlensaurem Kalke aus dem Volumen der Kohlensäure zu bestimmen, welche durch Salzsäure aus einem bestimmten Gewichte der Kohle frei wird. Der Apparat liefert zwar keine genauen Resultate, entspricht aber den an ihn gestellten Anforderungen vollständig, und ist deshalb in den Laboratorien der Zuckerfabriken ganz allgemein in Gebrauch.

Der Aetzkalk kann bestimmt werden durch Kochen einer gewogenen Menge Thierkohle mit Salmiaklösung und Auffangen und Bestimmen des entstehenden Ammoniaks, wie Cap. VII, S. 190 gezeigt wurde. Oder aber man wandelt den Aetzkalk durch Ammoncarbonat in kohlensauren Kalk um, und bestimmt die Gewichtszunahme der so behandelten Thierkohle.

Der Schwefel findet sich in der Thierkohle nachgewiesenermassen als schwefelsaurer Kalk, Schwefelcalcium und Schwefeleisen. Letzteres findet sich in auffallender Menge, wenn die Kohle mit schiefrigen Bestandtheilen vermischt ist. Der Gesammtschwefelgehalt lässt sich bestimmen durch Schmelzen von 5 Grm. fein pulverisirter Kohle mit 5—10 Grm. einer schwefelfreien Mischung von gleichen Theilen Soda und Salpeter, Ausziehen mit Wasser und Fällen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum nach vorherigem Ansäuren mit Salzsäure. Man kann auch die Kohle mit rauchender Salpetersäure oder noch besser mit Bromsalzsäure digeriren, nachher kochen, im ersteren Falle unter Zusatz von Salzsäure und im Filtrate oder einem Theile davon die Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällen. Der schwefelsaure Kalk kann für sich bestimmt werden durch Kochen der Kohle mit Sodalösung, Filtriren, Uebersättigen mit Salzsäure und Fällen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum oder durch Kochen der Kohle mit verdünnter Salzsäure, Filtriren, Fällen mit Chlorbaryum und nochmaliges Digeriren des schwefelsauren Baryts mit verdünnter Salzsäure, um ihn von mitgerissenen andern Substanzen zu befreien. Beide Methoden sind nach *Wagner* geeignet genaue Resultate zu liefern. Der Schwefel im Schwefelcalcium und Schwefeleisen wird bestimmt durch Austreiben als Schwefelwasserstoff, den man nach *Schneider*'s Methode, Cap. XII. Seite 373 bestimmen kann, oder aber nach *Fresenius* durch Absorbirenlassen desselben durch theilweise entwässerten Kupfervitriol, welcher sich auf Bimssteinstücken fein vertheilt in zwei Uförmigen Röhren befindet. Ueber die Einzelheiten der Methoden müssen wir jedoch auf *Wagner*'s Jahresbericht von 1872, Seite 531 oder auf die Originalabhandlung von *Fresenius* in der Zeitschr. für analyt. Chemie 1871, Seite 75—82 verweisen. Den Schwefel des Schwefelcalciums erhält man

nach den genannten Methoden durch Behandeln der Thierkohle mit Essigsäure, welche das Schwefeleisen nicht zu zersetzen vermag. Der Schwefelgehalt des letzteren wird sodann durch Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure ermittelt. Am schnellsten und sehr genau lässt sich der Schwefelwasserstoff nach der beim Roheisen Capitel X. Seite 256 angegebenen Methode bestimmen, indem man denselben in Bromwasser oder Bromsalzsäure leitet und die entstandene Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt bestimmt. Bezügliche Untersuchungen zeigten, dass der Gesammtschwefelgehalt frischer Kohle nicht über 0,05% beträgt, während er in alter, schon viel gebrauchter bis 0,5% steigen kann, indem sich die Kohle hauptsächlich mit schwefelsaurem Kalke bereichert.

Der Gehalt an Eisen ist zu bestimmen nach Cap. X. Seite 301 ff. Derselbe nimmt mit dem längern Gebrauche der Kohle stetig zu, so dass sich statt des für frische Kohle geltenden Maximums von 0,15% Eisenoxyd in alter Kohle 0,3—0,6% finden können.

Der Stickstoff, auf elementaranalytischem Wege nach Cap. XIX. bestimmbar, vermindert sich mit dem Alter, von 1—1,5% Stickstoff in frischer, bis zu 0,5% und weniger in schon gebrauchter Kohle. Da jedoch die Bestimmung der oben genannten Bestandtheile in allen Fällen genügen dürfte, so kann die umständliche Stickstoffbestimmung wohl unterlassen werden.

Die Beimengung 5 (alte, schon gebrauchte Thierkohle) lässt sich in Folge der vorhandenen organischen Substanzen durch Entwicklung brenzlicher Dämpfe beim Erhitzen im Glasrohre erkennen; oder dann an dem schwarzen Trockenrückstande des wässerigen Auszuges, an der Schwärzung von concentrirter Schwefelsäure beim Uebergiessen auf einem Uhrglase oder auf einem Asbestfilter, — oder endlich durch Gelb- bis Braunfärbung von Natronlauge beim Kochen.

Weil bei Anwendung der Knochenkohle in der Zuckerfabrikation nur ihr Entfärbungsvermögen in Betracht kommt, wird die chemische Prüfung häufig umgangen und an deren Stelle directe Versuche auf ihre entfärbende Kraft vorgenommen. Dies geschieht in nachfolgender Weise: Man vergleicht die zu prüfende Kohle mit einer Sorte, deren Güte bekannt ist, indem man von jeder gleichviel abwägt und in einen Filtrirapparat bringt, sodann zwei gleiche Mengen Wasser misst, das mit Caramel (gebranntem Zucker) bis zu einer gewissen Tiefe braun gefärbt ist, und durch jedes Filter von der Flüssigkeit so lange laufen lässt, bis die bessere der beiden Kohlen dieselbe nicht weiter entfärbt, das heisst eben so dunkel abfliesst, als sie ursprünglich war. Jede der beiden Parthien des Filtrats wird nun zusammengeschüttet und die Farbe verglichen; das durch die bessere Kohle Hindurchgegangene wird weniger dunkel sein als das andere. Um vergleichbar zu machen, um wie vieles eine Kohle besser ist als die andere, hat *Payen* ein eigenes, einfaches Instrument, das Decolorimeter construirt. Es besteht aus einem senkrechten

Blechrohre, in dessen unterm Theile ein horizontales angebracht ist, dieses ist auf beiden Seiten mit Glaswänden geschlossen und hat daneben die Eigenschaft, sich fernrohrähnlich ausziehen oder einschieben zu lassen. In diesen hohlen, einem umgekehrten T ähnlichen Apparat wird von der unentfärbten Probeflüssigkeit durch das senkrechte Rohr und in der möglichst verkürzten Stellung des wagrechten eingefüllt. In einen ganz gleichen Apparat giesst man von der entfärbten oder theilweise entfärbten Flüssigkeit und zieht das wagrechte Rohr so lange aus, bis beim Durchsehen durch das wagrechte Rohr beider Apparate die beiden Flüssigkeiten gleichtief gefärbt erscheinen. Ist nun z. B. die Schicht der entfärbten Flüssigkeit dreimal so dick als die der unentfärbten, so heisst das so viel: diese ist nur ein Drittel so stark gefärbt als die andere, sie hat $^2/_3$ ihres Farbstoffs an die Kohle abgegeben. Wäre bei der durch eine andere Kohle entfärbten Flüssigkeit die Schichte vierfach dicker (das wagrechte Rohr auf vierfache Länge ausgezogen), so wäre sie nur $^1/_4$ so stark gefärbt als die Probeflüssigkeit, sie hätte $^3/_4$ ihres Farbstoffs abgegeben; die Güte der Kohlen, wodurch man entfärbte, verhält sich alsdann $= {}^2/_3 : {}^3/_4$, das ist $= 8 : 9$.

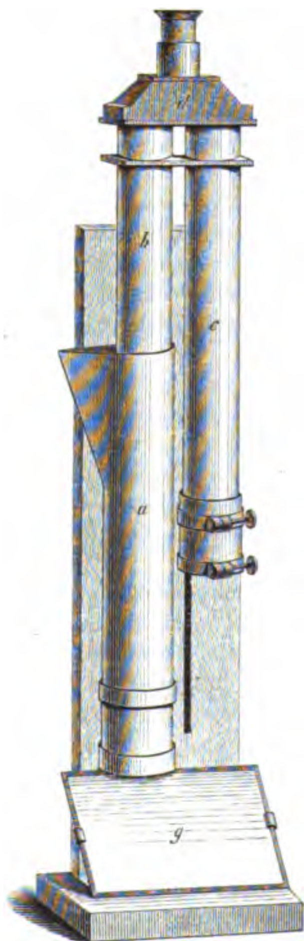


Fig. 86.

Diese Probe lässt sich begreiflich auch mit jedem Colorimeter ausführen, vgl. Cap. XVIII. S. 503.

Stammer hat zur Bestimmung der entfärbenden Kraft der Knochenkohle ein Farbenmaass (Fig. 86) construirt, welches ausser zu diesem Zwecke noch besonders Anwendung findet zum Bestimmen der Farbe der verschiedenen, gefärbten, zuckerhaltigen Flüssigkeiten. Dasselbe besteht aus der unten mit einer Glasplatte geschlossenen Saftröhre *a*, welche mit dem Statif fest verbunden ist, der Maassröhre *b*, ebenfalls unten durch eine Glasplatte geschlossen und der damit verbundenen Farbeglasröhre *c*. welche beiden letztern Röhren auf- und abwärts bewegt werden können, und zwar *b* innerhalb *a*, *c* aber mit Hülfe der beiden unteren

Ringe an einer mit dem Statif verbundenen Gleitplatte. Die Grösse der Bewegung wird an der Rückseite des Statifs an einer Millimeterscala abgelesen. Das Farbglas, aus zwei verbundenen Glasscheiben bestehend, zeigt eine Färbung, die als Normalfarbe gilt und mit 100 bezeichnet ist. Zwei einfache Farbgläser für sich allein oder mit dem Doppelglase combinirt benutzt, geben die halbe, anderthalbfache oder doppelte Normalfarbe. *d* ist eine Augenkapsel mit einer optischen Vorrichtung versehen, welche die beiden Sehfelder als Halbkreise unmittelbar neben einander legt, wodurch die Beobachtung leichter und schärfer gemacht wird. *g* ist ein verstellbarer, matter Spiegel, welcher das gleichmässig zerstreute Licht den Röhren zusendet.

Bei dem Gebrauche des Apparates wird dem Spiegel die richtige Stellung gegeben, das Farbglas auf *c* gelegt, *a* mit der gefärbten Lösung versehen und *b* und *c* so lange verschoben, bis beide Gesichtsfelder gleich gefärbt sind. Die abgelesenen Millimeter in 100 dividirt ergiebt eine Zahl, welche die Farbe der Flüssigkeit repräsentirt, indem die letztere im umgekehrten Verhältnisse zur Dicke der Flüssigkeitsschicht steht, welche zur Hervorbringung der mit 100 bezeichneten Farbennüance erforderlich ist. Soll mit dem Apparate die entfärbende Kraft der Knochenkohle bestimmt werden, so verfährt man folgendermassen: 250 Grm. Zuckermelasse werden zu einem Liter gelöst und die Farbe der Lösung bestimmt. Dieselbe sei durch die Zahl 20 repräsentirt. Man kocht jetzt 400 C. C. der Lösung mit 100 Grm. der bei 110° C. getrockneten Kohle von bestimmter Korngrösse 5 Minuten lang, lässt erkalten, ersetzt das verdampfte Wasser und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit ebenfalls die Farbe, die nunmehr durch die Zahl 5 angezeigt sei. Die Entfärbung ist demnach $20 - 5 = 15$ oder beträgt 75 Procent ($20 : 15 = 100 : x$). Derselbe Versuch wird mit einem gleichen Volumen der Lösung mit ebenfalls 100 Grm. einer anderen Kohle von demselben Korn angestellt. Würde man die Zahl 6 erhalten, so betrüge die Entfärbung in diesem Falle $20 - 6 = 14$ oder 70 Procent ($20 : 14 = 100 : x$). Die entfärbende Wirkung der ersten Kohle verhält sich also zu der der zweiten Kohle wie 75 : 70. Anstatt der Melasselösung kann auch jede andere gefärbte Flüssigkeit, welche von der Knochenkohle entfärbt wird, zu dem Versuche dienen.

Statt der Caramellösung kann auch eine titrirte Indigolösung benutzt werden, wobei man den Vortheil hat, den durch die Kohle nicht aufgenommenen Theil an Farbstoff mit Chamäleon zurücktitriren zu können.

Anstatt der Prüfung auf die entfärbende Kraft schlägt *Corenwinder* diejenige auf die Fähigkeit Kalk zurückzuhalten vor. Er macht sich eine Zuckerkalklösung, deren Gehalt er mit Normalschwefelsäure titrirt. Von dieser digerirt er etwa $^1/_{10}$ Liter mit 50 Grm. der zu untersuchenden Knochenkohle, filtrirt die Flüssigkeit nach einiger Zeit ab und titrirt ein gewisses Volumen derselben nochmals. Die Güte der Kohle wird pro-

portional gesetzt dem Verluste, den die kalkhaltige Flüssigkeit erfuhr. Es ist nöthig, dass alle durch dieses Verfahren mit einander verglichenen Kohlensorten möglichst gleiches Korn haben.

XXIII. Capitel.

Fette Oele und Fette (Thran, Wachs, Wallrath, Butter).

Fette Oele und Thran.

§ 119. **Die physikalischen Eigenschaften** aller flüssigen Fette kommen sehr nahe mit einander überein. Die Farbe des einzelnen Oeles ändert mit dem Alter, der Gewinnungsart, der Reinigungsmethode ziemlich stark, so dass sie als Unterscheidungsmerkmal nicht gut zu brauchen ist, noch viel weniger, wenn es sich darum handelt, Beimischungen eines Oeles zu einem andern zu erkennen.

Das specifische Gewicht wurde vor langer Zeit schon, als ein charakteristisches Kennzeichen der einzelnen flüssigen Fette (Oele und Thrane) angegeben. Die Wahrnehmung, dass der Unterschied der Dichtigkeiten sämmtlicher hierher gehörigen Körper ein sehr geringer sei, ist schon sehr alt, und daher das Bestreben, Aräometer zu construiren, die sehr geringe Unterschiede der Schwere nach angeben. Zu diesen Instrumenten gehören die Oelwagen von *Fischer*, *Gobley* u. A. Man hat ferner, trotz genauer Instrumente, die Schwierigkeit erkannt, aräometrische Messungen mit so dickflüssigen Substanzen vorzunehmen, und daher kommt der Vorschlag von *Laurot*, die Versuche mittelst des Aräometers an Oelen vorzunehmen, die auf 100° C. erwärmt worden. Er bedient sich dazu eines eigens zu diesem Zwecke construirten Apparates. Mit allen diesen Mitteln aber ist nicht geholfen, denn genaue Versuche beweisen, dass die Schwankungen des specifischen Gewichtes einer und derselben Oelgattung je nach Alter, Bereitungsart u. s. f. oft eben so gross sind, als die Unterschiede zwischen einem Oele und dem andern, das als Verfälschungsmittel dient*).

---

*) Der Mangel an Uebereinstimmung der hierher gehörenden Bestimmungen des spec. Gewichts geht deutlich aus folgender kleinen Zusammenstellung hervor:

	Scharling.	*Lefebvre.*	*Schübler.*
Winterrüböl	0,9228	0,9154	0,9128
Leinöl	0,9383	0,9350	0,9347
Mohnöl (altes)	0,9630	0,9253	0,9243
	nach den Sorten		
Thran	von 0,9175 — 0,9317	0,9210	0,9231
Olivenöl		0,9180	0,9176

Wird auch durch Erwärmen jedes Oel dünnflüssiger, so ist dieser Vortheil, den *Laurot* benutzt, mehr als aufgehoben durch das Verhalten der fetten Oele, dass sie sich nicht alle gleichmässig durch Erwärmung ausdehnen. Ein Oel *a*, bei gewöhnlicher Temperatur schwerer als *b*, kann also bei 100° C. leichter als dieses sein. Daraus zieht *Scharling* den Schluss: Specifische Gewichtsbestimmungen sind nur als ein auf einzelne Fälle beschränktes und durchschnittlich nicht zuverlässiges Mittel zur Erkennung der fetten Oele anzusehen.

Ueber Bestimmung vom spec. Gewichte der verschiedenen Oele liegen neuere Untersuchungen von *Clarke*, *Stillerel* etc. vor. Die Angaben der folgenden Tabelle beziehen sich, wo keine speciellen Bemerkungen gemacht sind, auf eine Temperatur von 18° C.

Wallrath	0,8815	
Walfischthran	0,8856	(15° C.)
Elaïn	0,9011	
Oelsäure (herrührend von der Destillation des Palmöls)	0,9023	(15° C.) Erstarrungspunkt 4° C.
Palmöl	0,9046	
Unschlitt	0,9137	
Ochsenklauenöl	0,9142	
Neutrales, gebleichtes Oleïn (von Palmöl)	0,9143	(15° C.) Erstarrungspunkt 10° C.
Weisses Rapsöl	0,9144	
Gelbgrünes Olivenöl	0,9144	
Haselnussöl	0,9154	
Oelsäure (herrührend von der Destillation des Baumwollsamenfettes)	0,9159	(15° C.) Erstarrungspunkt 5° C.
Blasses Olivenöl	0,9163	
Dunkelgelbes Rapsöl	0,9168	
Neutrales Oleïn (aus Talg)	0,9171	(15° C.) Erstarrungspunkt 5° C.
Schweineschmalz	0,9175	
Jungfernöl	0,9177	(15° C.)
Rüböl	0,9190	(15° C.)
Mandelöl	0,9190	(15° C.)
Gallipoliöl	0,9196	(15° C.)
Dunkles Olivenöl	0,9199	
Specköl	0,9202	(15° C.)
Leberthran	0,9205	

Lefebvre giebt für alle Oele das nämliche Ausdehnungsverhältniss bei gleichen Temperaturunterschieden an. *Scharling* bewies, dass dies sehr verschieden ist.

Rohes Baumwollsamenöl . .	0,9224	
Raffin. - (gelbes)	0,9230	
Weisses Baumwollsamenöl .	0,9288	
Labrador-Leberthran . . .	0,9237	
Mohnöl	0,9245	
Leberthran	0,9245	(15° C.)
Roher Robbenthran . . .	0,9246	
Cocosnussöl	0,9250	
Roher Walfischthran . . .	0,9254	
Mohnöl	0,9262	(15° C.)
Reiner Leberthran . . .	0,9270	
Ausgepresster Robbenthran .	0,9286	
Rohes Leinöl	0,9299	
Gekochtes Leinöl	0,9411	
Kalt gepresstes Ricinusöl .	0,9667	
Harzöl	0,9906	

Es ist hieraus ersichtlich, wie wenig die specifischen Gewichte der verschiedenen Oele von einander abweichen. Bedenkt man nun noch, dass die Oele einer und derselben Gattung je nach Alter etc., wie bereits erwähnt, Abweichungen im specifischen Gewichte zeigen, so ist leicht einzusehen, dass aus den Dichten der Oele auf deren Qualität in den wenigsten Fällen mit Sicherheit geschlossen werden kann.

In dem Sinne jedoch kann das specifische Gewicht als brauchbares Unterscheidungsmerkmal angesehen werden, wenn es sich darum handelt, ob zwei Oele verschieden oder identisch sind. Man färbt die eine der Proben nach *Donny* mit Alkanna etwas roth und lässt von ihr einen Tropfen langsam in die andere fallen. Derselbe wird schweben oder obenauf schwimmen oder sinken, nur im ersteren Falle darf angenommen werden, die Oele seien nicht verschieden. Man kann mit kleinen Mengen arbeiten, bedarf keines Thermometers und ist nicht von der Temperatur abhängig, wenn nur beide Oele eine Zeitlang im gleichen Locale sich befanden.

Wenn die chemische Constitution der flüssigen Fette ein charakteristisches Merkmal an die Hand giebt, indem sie die sogenannten trocknenden von den nicht trocknenden unterscheidet, so ist dasselbe zu unserem Zwecke zwar benutzbar, aber doch nur von untergeordneter Bedeutung, namentlich wo es sich um den Nachweis von Beimengungen von Oelen aus derselben Classe handelt. Die chemischen Reactionen, die man angewendet hat, um die einzelnen fetten Oele und Thrane von einander zu unterscheiden, beziehen sich deshalb mehr auf unwesentliche Bestandtheile, die sie aus der Pflanze oder dem Thierkörper, wovon sie abstammen, bei der Bereitung aufgenommen haben und zurückbehielten.

Die Sache steht so, dass wir sagen müssen, zur Unterscheidung

der einzelnen Oele haben wir bis jetzt keine zuversichtlichen Mittel, die Schwierigkeit ist noch grösser, wenn die fraglichen Oele zusammengemischt vorkommen, und vollends sind unsere Mittel nicht ausreichend, um die Mengenverhältnisse solcher Mischungen zu bestimmen.

Der leichtere Fall ist der, wo es sich um Erkennung fremder Beimengungen, d. h. nicht fetter Oele zu irgendwelchem fetten Oele handelt. Wir handeln diese Verhältnisse zuerst ab.

Es sind hier vorzugsweise zu betrachten: das Colophonium und andere Harze und Harzöle. Man erkennt diese nach *Smith* durch Mischen mit rectificirtem Weingeiste (spec. Gewicht 0,88 — 0,9), Kochen während einiger Minuten, Abkühlenlassen, Abgiessen der weingeistigen Lösung und Zusatz von weingeistiger Bleizuckerlösung. Es entsteht bei Colophonium oder Harzgehalt ein weisser, klumpiger Niederschlag, im anderen Falle nur eine Trübung.

Harzöle werden nach *Jüngst* ebenfalls mittelst Alkohol entdeckt. 100 Gewichtstheile desselben vom spec. Gew. 0,83 lösen bei 15° C. 0,534 Gewichtstheile Rüböl, 0,602 Leinöl, 0,561 Traubenkernöl, aber 4,97 Harzöl. Es lässt sich letzteres auch quantitativ bestimmen, indem man 20 C. C. des zu prüfenden fetten Oeles in eine 200 C. C. fassende Bürette bringt, die noch in 0,2 C. C. getheilt ist, dieselbe vollfüllt mit Alkohol von genannter Stärke, schüttelt und 24 Stunden stehen lässt. Das Oelvolum ist vermindert, die gefundene Volumverminderung mit 20 multiplicirt giebt die Procente Harzöl an. Ohne Zweifel liessen sich auf diesem Wege auch Steinöle erkennen und bestimmen. Letztere, sowie andere mineralische Oele können auf folgende Weise nachgewiesen und bestimmt werden. 5 Grm. des Oeles werden mit ca. 2 Grm. Aetzkali und etwa 25 C. C. Alkohol von 90% in einem Kölbchen am Rückflusskühler ungefähr 15 Minuten lang bis zur Verseifung des fetten Oeles gekocht, alsdann der grösste Theil des Alkohols in einer Schale auf dem Wasserbade bei 50° C. verdampft und der bleibende Rückstand mit heissem Wasser behandelt, wodurch die gebildete Seife in Lösung geht, das Mineralöl aber ungelöst zurückbleibt und an seinen Eigenschaften erkannt werden kann. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser, Decantiren der klaren Flüssigkeit und Verdampfen des letzten Wassers auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure kann die Menge des mineralischen Oeles annähernd bestimmt werden.

Oelsäure (Abfall bei der Stearinsäurebereitung), sowie andere freie Fettsäuren oder Harzsäuren, einem jeden fetten Oele, auch wenn es ranzig geworden, zugesetzt, lassen sich erkennen dadurch, dass sie ein blaues, befeuchtetes Lacmuspapier röthen, wenn man dasselbe nach dem Eintauchen zwischen Fliesspapier trocknet. Oele wirken nicht so. (Schwefelsäure, von der Oelrectification herkommend, kann jedoch ähnlich wirken.)

Noch besser lässt sich die Oelsäure etc. erkennen, wenn man eine

Probe des Oeles mit Alkohol schüttelt und den alkoholischen Auszug, der lediglich Oelsäure und nur Spuren der neutralen Oele enthält, mit Lacmus prüft. Hierbei ist zu bemerken, dass die Oele nicht complet in Alkohol unlöslich sind; so löst sich bekanntlich Ricinusöl sehr leicht in Alkohol (1 : 1); andre Oele sind schwer löslich:

Mohnöl	1 : 25
Hanföl	1 : 30
Leinöl	1 : 40
Mandelöl	1 : 60.

E. Jacobsen schlägt zur Erkennung der Oelsäure Rosanilin vor. Oelsäure löst Rosanilin augenblicklich, das gebildete ölsaure Rosanilin wird von neutralen Oelen und Fetten in allen Verhältnissen gelöst. Schüttelt man ein zu prüfendes Oel mit etwas Rosanilin, so färbt sich das Oel schon in der Kälte bald roth, wenn grössere Quantitäten Oelsäure (oder eine andere Fettsäure) zugegen sind; ist wenig freie Fettsäure vorhanden, so dauert der Eintritt der Färbung längere Zeit. Für letztern Fall verfährt man zweckmässig auf folgende Weise. Einige Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von Rosanilin in absolutem Alkohol werden mit dem zu prüfenden Oele geschüttelt, und in einem Becherglase im Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Alkohols erwärmt. War keine freie Fettsäure vorhanden, so scheidet sich das Rosanilin aus dem ungefärbten Oele am Boden ab (bei sehr dickflüssigen Oelen bleibt es als bräunliches Pulver im Oele suspendirt). Enthielt das Oel dagegen Fettsäure, so ist es jezt mehr oder weniger intensiv roth gefärbt.

Wiederhold prüft die fetten Oele auf einen Gehalt an Fettsäuren oder Harzsäuren, indem er dieselben in einem Gläschen mit Kupferoxydul oder Kupferhammerschlag zusammenbringt. Enthält das Oel freie Säuren, so färbt sich dasselbe in kurzer Zeit grün und zwar zuerst in einer der Kupferverbindung zunächst liegenden Schicht. Maassanalytisch kann der Gehalt an freien Säuren nach *Burstyn* auf folgende Weise bestimmt werden. Gleiche Volumen Oel und Alkohol von 90 Procent werden wiederholt durchgeschüttelt und nach mehrstündiger Ruhe ein bekanntes Volumen des klar abgeschiedenen Alkohols, welches die Säuren nebst geringen Mengen Oel aufgenommen hat, unter Zusatz einer alkoholischen Curcumalösung mit Normalalkalilösung titrirt. Da die in den fetten Oelen vorkommenden freien Säuren meistens von unbekannter Natur sind, so bezeichnet *Burstyn* ganz zweckmässig den Säuregehalt nach Graden, und zwar enthält ein Oel einen Säuregehalt von *a* Graden, wenn 100 C. C. desselben zur vollständigen Neutralisation *a* C. C. Normalalkalilösung gebrauchen. Die in 100 C. C. Oel vorhandenen freien Säuren sind dem entsprechend gleichwerthig mit $a \times 36,5$ Mgrm. Salzsäure. Betrachtet man die freien Säuren als Oelsäure, was in den meisten Fällen wohl gerechtfertigt ist, so würden jedem gefundenen Säuregrade ungefähr 0,28 Procent Oelsäure entsprechen.

Nach *Merz* wird durch den Alkohol dem Oele nicht alle Säure entzogen, sondern Oel und Alkohol theilen sich in dieselbe. Aus diesem Grunde giebt nach ihm die *Burstyn*'sche Methode keine genauen Resultate und empfiehlt daher *Merz* folgendermassen zu verfahren. 2,5 C.C. des Oeles werden mit den 5- bis 10fachen Volumen Alkohol von 90 Procent und etwas weingeistiger Curcumatinktur in einem Stöpselglase zusammengeschüttelt und nun direct Normalalkali so lange zugesetzt, bis nach längerem Schütteln die braunrothe Farbe nicht wieder verschwindet. Statt des reinen Alkohol wendet man zweckmässiger Aether-Alkohol an, worin das Oel sich vollständig löst. Dadurch wird der Versuch schneller beendet und die Resultate werden genauer. Ist der Säuregehalt hoch, so dass viel Natronlauge zur Neutralisation erforderlich ist, so trübt sich die Flüssigkeit, ohne jedoch der Reaction zu schaden, die in diesem Falle viel rascher eintritt als ohne Aether. Zweckmässig möchte es sein, für die Versuche eine alkoholische Alkalilösung zum Titriren zu benutzen, wodurch jede Trübung vermieden wird. Auf diese Weise operirt *Geisler*, indem er das Oel oder das feste Fett in Aether löst, einen Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung zusetzt und nun bis zum Rothwerden alkoholische Normalalkalilösung hinzufügt.

Schwefelsäure, Bleigehalt und Alaungehalt können sich in mehreren Oelen finden, in Folge unvollkommener Entfernung nach der Reinigung des Oeles. Erstere wird durch tüchtiges Schütteln mit destillirtem Wasser, Absitzenlassen und Zusatz von Chlorbaryum, das Blei durch Schütteln mit Essigsäure und einigen Tropfen Salpetersäure und Versetzen mit Schwefelwasserstoff, der Alaun durch Schütteln mit Wasser, dem etwas Salpetersäure beigemischt worden, Eindampfen der wässerigen Lösung und Versetzen mit Ammoniak gefunden.

Honig soll nach *Chevallier* zuweilen dem Olivenöle beigemengt werden (?). Schütteln mit Wasser würde zu seiner Erkennung vollständig ausreichen.

§ 120. **Allgemeinere Kennzeichen der fetten Oele für sich und in Mischungen.**

Als ein allgemeineres Unterscheidungsmerkmal bietend, das auf eine ziemlich grosse Reihe von fetten Oelen Anwendung findet, ist zunächst die Beobachtung von *Mailho* zu nennen. Er fand, dass das Oel aller Cruciferen, mit wässeriger Kali- oder Natronlauge in der Wärme behandelt, in Folge des Gehaltes irgend einer Schwefelverbindung Schwefelkalium oder Schwefelnatrium bildet, dass dagegen dies nicht eintritt bei Behandlung irgendwelcher anderer Oele. Er kocht einige Minuten lang 25—30 Grm. des fraglichen Oeles mit einer Lösung von 2 Grm. reinem Natronhydrat in 20 Grm. Wasser und filtrirt dann durch ein vorher genetztes Filter. Ein Streifen Papier, der mit Bleizucker oder Silberlösung befeuchtet worden, wird schwarz, sofern das Oel von einer Crucifere herrührte oder ein solches beigemengt hielt. Kocht man in einer

Silberschale, so wird diese schwarz, auch wenn nur 1 % des Oeles aus dem Oele einer kreuzblüthigen Pflanze bestand.

Als eine Modification dieses Verfahrens ist dasjenige von *Schneider* anzusehen, der das Oel, welches auf Rübölgehalt untersucht werden soll, mit doppeltem Volum Aether schüttelt, 20—30 Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zusetzt und die Färbung des Oeles beobachtet. Bei Rübölgehalt wird es braun bis schwarz. Mohnöl, Mandelöl, Olivenöl und Sesamöl bringen die Färbung des Silbersalzes nicht hervor.

Ein anderes Mittel zur Erkennung trocknender Oele in nicht trocknenden von einerseits gerühmter, anderseits geläugneter Schärfe ist die salpetrige Säure. Man bringt einige Tropfen des Oelgemisches auf etwas Wasser in einem Reagenscylinderchen und leitet das bei Zerlegung von Eisenfeile in Salpetersäure entstehende Gas in letzteres. Es entsteht aus der Oelsäure der nichttrocknenden Oele (Mandelöl, Olivenöl) eine starre Masse (Elaïdinsäure) und die trocknenden (Mohnöl z. B.) scheiden sich obenauf als flüssige Tropfen aus. Die Unsicherheit mag darin liegen, dass letztere in erstere eingeschlossen und nicht immer deutlich erkennbar abgeschieden werden.

Für die einzelnen flüssigen Fette ist eine ziemlich vollständige Zusammenstellung chemischer Kennzeichen von *Calvert* gemacht worden.

Es sind durch diese Arbeit, die, wie wir schon bemerkten, ähnlich allen anderen noch viele Mängel hat, immerhin einige frühere sehr unzuverlässige und ungenaue Reactionen etwas präciser gefasst worden. Wir werden seine übersichtlichen Angaben voranstellen und dann nur noch zu einzelnen, häufiger vorkommenden Fällen, in welchen speciellere Verfahrensarten bekannt sind, uns wenden.

Calvert wendet an:

1) Aetznatronlösung von 1,340 spec. Gewicht. Ein Raumtheil auf 5 Raumtheile Oel und zum Kochen erwärmt. Dies dient hauptsächlich für Unterscheidung des Thrans von anderen Oelen, da ersterer roth wird. Ferner wird mit Leinöl eine weiche, mit Hanföl eine feste Seife dadurch erzeugt.

2) Schwefelsäure von 1,475 spec. Gew. Mischungsverhältniss 1 : 5 dem Volum nach, Ruhigstehenlassen 10 Minuten lang. Lein- und Hanföl werden dadurch intensiv grün gefärbt, eine Beimengung von 10% dieser zu anderen Oelen lässt sich dadurch noch leicht erkennen.

Der Thran färbt sich roth damit, so dass 1 Procent desselben in Mischungen noch erkannt werden soll.

3) Schwefelsäure von 1,530. 1 : 5 Raumtheilen bei 5 Minuten Ruhe. Hanf-, Lein-, Nussöl und Thran gaben durch dieses Mittel allein scharfe Färbungen.

4) Schwefelsäure von 1,635. Mischung und Behandlung wie in Nr. 3.

Diese Säure verdient besondere Beachtung wegen ihrer, der vorigen abgehenden Reactionen. Man kann durch sie 10 % Rüböl in Olivenöl erkennen. Thran in Klauenfett, Schweineschmalz in Mohnöl, Nussöl in Olivenöl.

Calvert hält dafür, Schwefelsäure von grösserer Concentration, als die letztere, sei ganz ungeeignet zu Oelproben, da das Oel (oder vielmehr gewisse seiner Nebenbestandtheile) zu schnell verkohlt, die Kennzeichen deshalb verwischt werden.

5) Salpetersäure von 1,180 spec. Gew. 1 Raumtheil zu 5 Raumtheilen Oel, starkes Schütteln, 5 Minuten Ruhe. 10 % Hanföl in Leinöl lassen sich damit leicht entdecken. Olivenöl giebt zwar wie jenes auch grüne Färbung, aber ganz andere Nüance.

6) Salpetersäure von 1,220. Mischung und Behandlung wie bei Nr. 5. Sesam-, Hanf-, Nuss- und Mohnöl gaben damit sehr deutliche Reactionen nicht nur für sich, sondern auch in Mischungen, worin sie sich bis zu 10 % finden.

7) Salpetersäure von 1,330. Behandlung wie bei 5 und 6. 10 % Wallnuss- oder Sesamöl in Olivenöl sind leicht durch dies Reagens zu erkennen, nicht aber eine ähnliche Verfälschung mit Mohnöl. Bei Zweifeln, ob zu dem Olivenöle Wallnuss- oder Sesam- oder Mohnöl gemengt worden, entscheidet eine auf die Salpetersäure folgende Reaction mit Aetznatronlauge von 1,340 spec. Gew. Wallnussöl giebt eine faserige, halbverseifte Masse, die beiden anderen verseifen nicht, das Oel schwimmt obenauf, die untere Flüssigkeit ist roth bei Sesamöl, farblos bei Mohnöl.

Die nacheinanderfolgende Behandlung mit Salpetersäure von 1,330 spec. Gew. und Aetzlauge giebt das Mittel Rüb- und Wallnussöl zu unterscheiden. Das erstere wird durch Salpetersäure roth, und ein Ueberschuss des Aetzkalis vermehrt diese Farbe und liefert eine halbverseifte, schmierige Masse.

8) Phosphorsäure, syrupartige (mit 3 Aequivalent Wasser), 1 Volum zu 5 Volumen Oel. Diese Säure liefert eine höchst bezeichnende Reaction gegen Thran, von dem ein Tausendstel in einem anderen Oele noch erkannt wird, da er sich stark roth und bald ins Schwarze übergehend färbt.

9) Salpetersäure und Schwefelsäure, erstere von 1,33, letztere von 1,845 spec. Gew. zu gleichen Raumtheilen gemischt, und von der Mischung 1 Volum zu 5 Volumen des Oels gesetzt. Nur Mohn-, Oliven- und Wallnussöl bleiben durch dies Reagens ungefärbt, daher kann jedes diesen zugesetzte Oel (namentlich Sesamöl, das grün wird) leicht erkannt werden.

10) Königswasser, bestehend aus 25 Volumen Salzsäure auf 1 Volum Salpetersäure von 1,330. Vom Gemische 1 Volum auf 5 Volum des zu prüfenden Oels.

An und für sich giebt dies Reagens wenig Eigenthümliches, wohl aber dann, wenn man unmittelbar nach demselben Aetznatronlauge anwendet. Die nachfolgende Tabelle wird nachweisen, welchen Nutzen man aus solchen Reactionen ziehen kann.

Als Beispiel, wie die Reactionen vorzunehmen sind, und welche Schlüsse daraus gezogen werden können, diene Folgendes:

Man habe ein Rüböl, das einer Verfälschung verdächtig ist. Wird Aetznatronlauge zuerst angewendet, und liefert diese eine weisse Masse, so sind Thran-, Hanf- und Leinöl ausgeschlossen. Wurden dann die drei verschiedenen Schwefelsäurelösungen und Salpetersäurelösungen, ohne ein bestimmtes Anzeichen durch sie zu erhalten, angewendet, so ist weder Mohnöl noch Sesamöl vorhanden. Wahrscheinlich sind dann nur noch Klauenfett, Ricinusöl, Olivenöl, Schweineschmalz und Cocosnussöl.

Wird nun zuerst mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht und nachher mit Aetznatron behandelt, und erhält man durch dies combinirte Verfahren nur eine flüssige, halbverseifte Masse, dann ist weder Klauenfett, noch Ricinus- noch Cocosnussöl vorhanden, und es bleibt nur noch auf Olivenöl und Schweineschmalz zu untersuchen. Ersteres fehlt ebenfalls, wenn die Phosphorsäure nicht grüne Färbung erzeugt, letzteres entdeckt sich durch sein Verhalten gegen Königswasser und Aetznatronlauge.

Näheres enthält die nachfolgende Tabelle.

	Aetznatron 1,340	Schwefelsäure 1,475	Schwefelsäure 1,530	Schwefelsäure 1,635	Salpetersäure 1,180	Salpetersäure 1,220	Salpetersäure 1,330 +	Aetzlauge 1,340	Phosphorsäure	Schwefel- und Salpetersäure	Königswasser +	Aetznatron 1,340
Olivenöl	schwachgelb	blass, grünlich	grünlich	grün	grünlich	grünlich	grünlich	weissflüssig	grünlich	orange	—	weissflüssig
Gallipoli	ebenso	ebenso	schmutzigweiss	bräunlich	ebenso	ebenso	ebenso	weiss, fadenziehend	ebenso	blassorange	—	gelblichweiss, faserig
Rüböl	schmutziggelbweiss	—	nelkenfarben	braun	—	—	—	weissflüssig	—	tiefbraun	—	schmierigweissgelb
Mohnöl	ebenso	—	schmutzigweiss	—	—	orangegelb	roth	rosaflüssig	—	blassgelb	—	rosaflüssig
Wallnussöl	ebenso	bräunlich	grün	braun	gelb	roth	tiefroth	rothstarr	gelbbraun	dunkelbraun	gelb	schmierigorange
Sesamöl	ebenso	grünlich	schmutziggrün	—	orangegelb	ebenso	ebenso	roth, unten braun	—	grün, in roth übergehend	ebenso	orange, unten braun
Ricinusöl	weiss	—	schmutzigweiss	—	—	—	—	schmierigweiss	—	braunroth	—	schmierigblassroth
Hanföl	braungelb, starr	dunkelgrün	dunkelgrün	dunkelgrün	schmutziggrün	braungrün	braungrün	braun, schmierig	grün	grün, ins schwarze ziehend	grün	schmierigbraun
Leinöl	gelbflüssig	grün	schmutziggrün	grün	gelb	gelb	grün, ins braune übrg.	gelbflüssig	grünlichbraun	ebenso	gelbgrün	flüssigorange
Specköl	weissroth	trübweiss	trübweiss	bräunlich	—	—	blassgelb	flüssig	—	braun	—	flüssigbraun
Klauenfett	schmutziggelblichweiss	gelblich	schmutzigbräunlich	braun	blassgelb	blassgelb	blassbraun	weissflüssig	—	ebenso	blassgelb	schmieriggelb-braun
Wallfischthran	dunkelroth	blassroth	roth	tiefbraun	ebenso	ebenso	roth	flüssig	dunkelroth	ebenso	ebenso	flüssigorange
Leberthran	ebenso	purpur	purpur	ebenso	—	—	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	gelb	ebenso
Robbenthran	ebenso	hellroth	roth	ebenso	roth	hellroth	roth	ebenso	dunkelroth	ebenso	blassgelb	ebenso
Arachisöl	weiss, dicklich	—	schmutzigweiss	hellbraun	—	—	—	fadenziehend	—	blassorange	—	weiss, fadenziehend

Clarke hat das Verhalten der verschiedenen Oele gegen concentrirte Schwefelsäure (H_2SO_4) untersucht. Er fügt 1 Tropfen Schwefelsäure zu 25 Tropfen des Oeles und beobachtet während 10 Minuten mit einer Loupe die Veränderungen, welche wahrzunehmen sind.

Das Verhalten der verschiedenen Oele soll folgendes sein:

Olivenöl.	Zunächst kein Fleck, dieser erscheint bald schwach mit orangefarbiger Nüance; an der Oberfläche des Oeles bildet sich eine graue Kruste. Durch Umrühren färbt sich die Masse nach und nach grün mit grauen Streifen und einem dunklen Ringe.
Jungfernöl.	Kein gefärbter Fleck, dieser erscheint nach und nach in der flüssigen Masse mit gelblichgrüner Farbe, die durch Umrühren in olivengrün übergeht.
Rüböl raffinirt.	Gelber Fleck mit rothen Ringen. Der Fleck verliert sich nach und nach, er geht in dunkelbraun über und erzeugt eine braune Kruste, welche die Flüssigkeit bedeckt. Durch Umrühren wird die Kruste schwarzbraun.
Mohnöl.	Unbeweglicher senfgelber Fleck, mit orangefarbigen Ringen. Beim Umrühren geht die Farbe in graubraun, dann in braunroth über, wobei Gasentwicklung zu bemerken ist.
Nussöl.	Gelber Fleck, der sich von einer Seite des Randes zur andern bewegt und auf der ganzen Oberfläche ein orangegelbes Häutchen erzeugt. Rührt man um, so bilden sich in der Masse dunkle Strahlen und Gasblasen.
Harzöl.	Kleiner blutrother, scharf begrenzter Fleck, der sich nicht ausdehnt und vollständig unbeweglich bleibt; durch Umrühren nimmt die Flüssigkeit eine schöne orangerothe Farbe an, die nach einiger Zeit wieder durch blutrothe Flecken ersetzt ist.
Walfischthran.	Brauner Fleck, umgeben von einem schwachen, gelben Ringe mit Streifen, welche von einem schwarzen Punkte gegen den Umfang der Oberfläche gerichtet sind. Wird die Flüssigkeit umgerührt, so wird sie hellroth, dunkelpurpurfarben und endlich braunroth.

Leberthran.	Orangegelber, mit dunkelrothem Kerne versehener Fleck, geht in eine rothe, obenauf schwimmende Kruste über und wird dann braun. Durch Umrühren wird die Farbe bläulichpurpurroth, purpurroth und endlich braunroth.
Specköl.	Grünlichgelber Fleck, ohne Kern. Ein dunkelbrauner Ring ist auf der Oberfläche bemerkbar, von dessen Umfang Strahlen gegen den Mittelpunkt zusammenlaufen. Nach und nach bedeckt sich die Oberfläche mit einer braunrothen Kruste. Nach dem Umrühren bemerkt man eine Menge brauner Flecken, welche sich rasch umdrehen, indem sie Gasblasen entwickeln.
Süssmandelöl.	Zuerst nichts sichtbar; nach einigen Augenblicken ein grünlichgelber Fleck mit orangegelbem Kerne. Durch Umrühren wird die Flüssigkeit olivenfarbig, dann braun.

Clarke beobachtete ferner, dass der charakteristische Geruch eines Oeles besser wahrzunehmen ist beim Hinzufügen von Schwefelsäure, als es durch Erwärmen der Fall ist.

Cailletet lässt auf die zu untersuchenden Oele gleichzeitig Schwefelsäure und Untersalpetersäure einwirken und macht darüber folgende Angaben. Zur Ausführung der Versuche wird gebraucht:

1) Graduirte Glasröhren zum Abmessen von
   5 C.C. Oel,
   2 - Säuren (Schwefelsäure und Salpetersäure),
   10 - Benzin,
   4 - Untersalpetersäurelösung,

2) eine mit Glasstöpsel versehene Flasche von ca. 9—10 cm Höhe und 40 cm Inhalt;

3) eine Lösung von Untersalpetersäure;

4) ein Gefäss mit kaltem Wasser, in welches die Flasche, worin der Versuch vorgenommen wird, bis zum Halse eingetaucht werden kann.

Das anzuwendende Benzin darf sich nicht röthen, kaum färben, nachdem man Schwefelsäure und Salpetersäure eine halbe Minute darauf hat einwirken lassen. Es muss daher mit dem Benzin ein Vorversuch gemacht werden, um sich zu überzeugen, dass die erwähnte Färbung nicht eintritt.

Die Darstellung der Untersalpetersäure geschieht auf folgende Weise. Man bringt

99 Volumen Salpetersäure (40°)
1 - Quecksilber

in eine mit Glasstöpsel versehene Flasche und schliesst diese sogleich; sie soll zu drei Viertel gefüllt sein. Man schüttelt von Zeit zu Zeit um und hält die Flasche immer gut geschlossen. Wenn alles Quecksilber gelöst ist, so ist die Flüssigkeit zu Versuchen anzuwenden; sie besitzt eine dunkelgrüne Farbe.

Um den Versuch auszuführen, bringt man 5 C.C. des Oeles in die Versuchsflasche, dann misst man 1 C. C. Schwefelsäure (66⁰ Bé.) ab und hierauf (ohne die Säuren mit einander zu mischen) 1 C.C. Salpetersäure von 40⁰ Bé. Diese beiden Cubikcentimeter bringt man zum Oele in die Flasche, schliesst sofort und schüttelt während einer Minute gut um. Die Flüssigkeit hat sich erwärmt und man bringt daher die Flasche in kaltes Wasser; nach 10 Minuten setzt man 10 C. C. Benzin hinzu, schüttelt einmal um, damit sich das Oel auflöst und fügt jetzt 4 C.C. der Lösung von Untersalpetersäure zu. Es wird von Neuem $^1/_2$ Minute umgeschüttelt und dann in kaltes Wasser gestellt; nach 4—5 Minuten nimmt man die Flasche heraus, stellt sie auf ein weisses Papier und beobachtet die Färbung, welche die Flüssigkeit nach 15 Minuten, nachdem man sie aus dem Wasser entfernt hat, annimmt.

Aus der nachstehenden Tabelle ergeben sich die Färbungen, welche die verschiedenen Oele und ihre Gemische zeigen.

Oel	Färbung der unlöslichen Substanz, die aus der Benzollösung der Oele ausgeschieden wurde und welche auf den Boden der Flasche gefallen ist, oder sich im obern Theile des Säuregemisches abgeschieden hat	Färbung der Benzinlösung der Oele $^1/_4$ Stunde nach dem Versuche
Jungfernöl	Schmutzigweiss, fällt nicht zu Boden.	Olivengrün, geht $^1/_4$ Stunde nach dem Versuche in strohgelb über.
Schlechtere Sorte Olivenöl	Ebenso.	Die Lösung trennt sich in zwei Schichten. Die obere ist grün und durchsichtig, die zweite undurchsichtig und dunkelgrün. Unter dieser letzteren Schicht bemerkt man weisse Flocken.
Arachidenöl	Weiss oder hellrosa, bleibt fast vollständig im Benzin suspendirt.	Dunkelroth, ins braune übergehend.
Sesamöl	Orangeroth, fällt auf den Boden der Flasche.	Orange, in dunkelroth übergehend. Nach dem Absetzen des Niederschlages rosaroth.
Gereinigtes und nicht gereinigtes Colzaöl	Gelb, fällt auf den Boden der Flasche.	Roth, ins braune übergehend.
Mohnöl	Roth, voluminöser Niederschlag, auf den Boden der Flasche fallend.	Rosa, wird durchsichtig, entfärbt sich und geht nach einigen Stunden in braun über.

Hat man ein Gemisch von Olivenöl und Arachisöl, so bemerkt man: 1) dass die unlösliche Substanz nicht gelb gefärbt ist, 2) dass die Benzinlösung nicht olivenfarbig ist, sondern gelb, orange, roth, je nach den Verhältnissen der Mischung. Hat man ein Gemisch von Olivenöl mit anderen, so wird der Niederschlag gelb sein und die Benzinlösung roth, orange oder braun.

§ 121. Speciellere Reactionen einiger Mischungen.

Olivenöl.

Dasselbe wird in neuerer Zeit vielfach mit dem aus Aegypten eingeführten Sesamöle verfälscht. Es haben sich mehrere Chemiker und Techniker mit den Mitteln zur Entdeckung des letzteren befasst. Ihre Angaben gehen darauf hinaus, dass ganz sichere Merkmale nicht aufzufinden seien (*Pohl*), dass aber das beste in der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure gegeben sei (s. Tabelle oben), mittelst dessen sich noch 10 % Sesamöl in dem Olivenöle erkennen lassen sollen (*Behrens*, *Guibourt* und *Reveil*). Die im Handel vorkommenden Olivenöle besitzen einen Gehalt an freien Fettsäuren von 0,4 bis 12 Grad (siehe Bestimmung derselben S. 596). Die ersteren Oele sind die feinen, säurefreien Speiseöle, die letzteren sind stark ranzig. Oele von 4 bis 6 Grad Säuregehalt können nach *Burstyn* noch ganz gut als Schmieröle benutzt werden.

Ueber Beimengung trocknender Oele zu Olivenöl ist im vorangehenden Paragraph das Nöthige gesagt.

Zur Erkennung der Reinheit des Olivenöls, sowie seiner Tauglichkeit zur Türkischrothfärberei, hat Prof. *E. Kopp* folgendes Verfahren in die Technik eingeführt, welches sich auf die schnelle und vollständige Umwandlung des Oleïns des Olivenöls in festes und farbloses Elaïdin stützt.

In ein gewöhnliches Reagenskelchglas giesst man 9 Vol. des zu untersuchenden Oels und hierauf 1 Vol. gewöhnliche Salpetersäure von 36—40° Bé.

Diese letztere sinkt sogleich unter. Man fügt nun einige kleine Kupferdrahtstückchen oder Kupferspähne hinzu. Es entwickelt sich Stickoxyd, welches sich zuerst in der Salpetersäure löst und zur Bildung von salpetriger Säure Veranlassung giebt. Die Gasblasen steigen nach und nach in immer grösserer Menge durch das Oel. Man mischt jetzt das Oel mittelst eines Glasstabes innig mit der durch Kupfernitrat blau gefärbten Säure. Nach 5—6 Minuten wiederholt man dieses Mischen und lässt nun das Gemenge an einem kühlen oder wenigstens nicht zu warmen Orte ruhig stehen.

Gutes, reines Olivenöl erstarrt in 1 bis 2 Stunden zu einer harten, brüchigen, weissen Masse, welche auch nach längerem Stehen sich nicht dunkelgelb oder gelbbraun färbt. Ein gefälschtes Olivenöl erfordert zum Erstarren bedeutend längere Zeit; die Masse ist weniger hart und fest,

oft butterartig und nimmt nach 12—24 Stunden gewöhnlich eine Missfarbe an.

Um sicher zu gehen, müssen immer zu gleicher Zeit Controlversuche mit anerkannt reinem Olivenöle gemacht werden.

Von *J. Roth* ist ein analoges Verfahren angegeben worden. Sein Reagens ist eine mit Salpetersäure und salpetriger Säure beladene, etwas verdünnte Schwefelsäure (57 % H_2SO_4 haltend). Es wird nach *Roth* auf folgende Art bereitet:

In einem Kolben werden ziemlich grosse Stücke Eisen (von 200 bis 300 Grm. Gewicht) zuerst mit etwas Wasser, dann nach und nach mit concentrirter Salpetersäure, welche durch eine Sicherheitsröhre eingeführt wird, übergossen. Die entwickelten Gase leitet man mittelst einer gebogenen Röhre in eine, mit Schwefelsäure von 46° Bé. zu $^3/_4$ gefüllten Flasche. Die Reaction soll weder zu heftig, noch zu langsam sein. Die Gasentwicklung wird so lange (unter Zufügung von Salpetersäure zum Eisen) fortgesetzt, bis die Schwefelsäure mit salpetrigsaurem Gase gesättigt ist, wozu 6 bis 8 Tage erforderlich sein können. Der Sättigungspunkt wird daran erkannt, dass die Schwefelsäure eine schöne blaugrüne Färbung angenommen hat.

[Die Bereitung des *Roth*'schen Reagens würde vermuthlich sehr beschleunigt und vereinfacht werden, wenn von vornherein zur Schwefelsäure eine kleinere Quantität concentrirter Salpetersäure hinzugefügt würde, welche unter dem Einflusse des Stickoxydgases schnell in salpetrige Säure überginge.]

Zur Prüfung des Oeles verfährt man nun auf folgende Weise: Zu 9 Grm. Oel giesst man 7 Grm. Reagens, bewirkt durch minutenlanges Schlagen mit einem Glasstabe eine innige Mischung und überlässt dann die Mischung sich selbst.

Bei verschiedenen Oelen bemerkt man nun folgendes Verfahren.

a) Reine Oele.

1) Ganz reines Olivenöl (Jungfernöl zum Küchengebrauche) gesteht im Winter bei 5° schon nach 20—30 Minuten, im Sommer nach 1—$1^1/_2$ Stunden. Bei 24° Temperatur ist die Erstarrung erst nach 7 Stunden vollständig und zur gänzlichen Erhärtung braucht es noch weitere 12 Stunden. Die Masse ist und bleibt weiss. Sie kann mit dem Glasstabe aus dem Kelchglase in einem Stücke gehoben werden und ist hart genug um, wenn man sie an die Wände des Glases schlägt, dasselbe zum Tönen zu bringen.

2) Tournant- oder Probeöl (das emulsionsfähige in der Türkischrothfärberei angewändte Olivenöl).

Erstarrt später als das Küchenolivenöl, oft erst nach einigen Stunden im Sommer. Die Masse ist lange nicht so hart wie die vorige, kann

jedoch auch in einem Stücke am Glasstabe gehoben werden. Die Farbe ist nicht reinweiss, aber gelbgrünlich weiss.

3) Arachisöl bleibt im Sommer flüssig und nimmt erst nach 15 Tagen eine schmalzartige Consistenz an.

Im Winter, z. B. bei 5⁰, erstarrt es nach 75 Minuten zu einer gelblichen Masse, welche sich mit der Zeit bräunt; sie ist weniger hart als die von 2 und 3, kann jedoch nach 2 Stunden noch mit dem Glasstabe als ein Stück emporgehoben werden.

4) Olein oder Oleinsäure verhält sich wie Arachisöl.

5) Raps- oder Rüböl (Colzaöl) erstarrt nicht im Sommer, bleibt selbst im Winter salbenartig und braucht dazu eine längere Zeit. Nimmt eine dunkelrothe Färbung an.

6) Sesamöl. Erstarrt nie, zeigt im günstigsten Falle (5^0) nur Honigconsistenz, färbt sich zuerst blutroth, welche Färbung nach und nach in hellroth übergeht.

7) Baumwollsamenöl nimmt bei 8^0 erst nach längerer Zeit eine schmalzartige Consistenz an. Zum Beginne der Verdickung braucht es wenigstens $1^1/_4$ Stunden. Bleibt natürlich im Sommer flüssig.

Nr. 5, 6, 7 können nie, auch bei 5^0 Temp. mit dem Glasstabe als solide Masse gehoben werden.

b) Mischung von Oelen.

1) 10% Mischung. Temperatur 5^0.

Dieselben sind nach 1 Stunde noch flüssig und brauchen wenigstens $^5/_4$ Stunde zum Beginne der Verdickung.

9 Probeolivenöl und 1 Arachisöl. Wird fester als die folgende Mischung.

9 Probeöl und 1 Baumwollsamenöl bleibt halbflüssig. Die Masse kann nicht mehr mit dem Glasstabe gehoben werden, ist jedoch fester als die folgende.

9 Probeöl und 1 Sesamöl. Nach $^5/_4$ Stunde nimmt das Gemenge Honigconsistenz an.

Auch nach längerer Zeit findet bei diesen Mischungen keine grössere Erhärtung statt.

2) 5% Mischungen. Temperatur 8^0.

95 Probeöl und 5 Arachisöl. Solide gelbe, am Glasstabe fest anhängende Masse, aber weicher als das Product des reinen Probeolivenöls.

95 Probeöl und 5 Baumwollsamenöl. Schmalzartige Masse von curcumagelber Farbe; kann nicht am Glasstabe gehoben werden.

95 Probeöl und 5 Sesamöl. Weichere Masse als die vorhergehende, von hellgelber Färbung.

Bei diesen Versuchen ist es stets nützlich, Controlproben mit reinen Oelen anzustellen und besonders bei Mischungen die verdickten Massen

längere Zeit aufzubewahren, um dieselben nicht nur für Consistenz, sondern auch für nach und nach eingetretene Färbung vergleichen zu können.

Arachis- oder Erdmandelöl, dem Olivenöle beigemengt, soll schon bei 8° C. sandartige Körnchen, die am Boden des Glases sich zeigen, absetzen, während reines Olivenöl erst bei 4° C. Körnchen ausscheidet, die aber in der Flüssigkeit schweben.

Eine Verfälschung des Olivenöls mit Erdnussöl nachzuweisen, beruht auf der Darstellung der im Erdnussöle enthaltenen Arachinsäure. *Rénard* verseift zu dem Zwecke 10 Grm. des verdächtigen Oeles mit Natronlauge, was am besten wohl in alkoholischer Lösung geschieht, zersetzt die Seife nach Verflüchtigung des Alkohols auf dem Wasserbade mit Salzsäure, löst die ausgeschiedenen Fettsäuren in 50 C.C. Weingeist (90 %) und fällt die Lösung mit Bleizucker. Zur Entfernung des ölsauren Bleioxyds behandelt man den Niederschlag mit Aether; der Rückstand (bestehend aus palmitinsaurem und arachinsaurem Bleioxyde) wird mit Salzsäure behandelt. Die ausgeschiedenen Fettsäuren werden wieder in 50 C.C. Weingeist (90 %) in der Wärme gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Es scheiden sich bald Krystalle von Arachinsäure aus; man sammelt sie auf einem Filter und wäscht zuerst mit 10 — 20 C. C. Weingeist von 90 % und dann mit solchem von 70 % aus. Die Arachinsäure wird nun auf dem Filter in kochendem, absolutem Weingeiste gelöst, und die Lösung in einer gewogenen Schale getrocknet und das Ganze gewogen. (Zu dem Gewichte hat man dann noch zu addiren diejenige Menge, welche von den 60 — 70 C.C. 90 % Weingeistes in Lösung zurückbehalten wurde.

100 Theile 90 % Weingeistes lösen
0,045 Theile Arachinsäure bei + 20° C.
0,022 - - - + 15° C.)

Um zu constatiren, ob die Säure wirklich Arachinsäure ist, bestimmt man den Schmelzpunkt, der bei 70 — 71° liegen darf, da die Arachinsäure hier mit Palmitinsäure verunreinigt ist. (Reine Arachinsäure schmilzt bei 75°). Die Menge des im Olivenöle enthaltenen Erdnussöles erhält man dann, indem man das Resultat der Analyse mit 22 multiplicirt (Erdnussöl soll durchschnittlich $^1/_{22}$ Arachinsäure enthalten).

Es ist von *Maumené* ein Mittel angegeben worden, vermittelst dessen man allgemein die trocknenden Oele von nicht trocknenden soll unterscheiden können; seine näheren Angaben berühren indessen nur die Verfälschung des Olivenöls, namentlich mit Mohnöl. Es gehört zu den Versuchen: 1) englische, möglichst entwässerte (durch Kochen, wenn nöthig, concentrirte, 66 Bé. zeigende) Schwefelsäure; 2) ein gutes Thermometer. Werden 50 Grm. Olivenöl in einem Reagenzglase mit 10 C.C. Schwefelsäure, die vor dem Versuche dieselbe Temperatur wie das Oel zeigt, gemischt, so steigt die Temperatur um etwa 42 Grade der hunderttheiligen Scale. Verfährt man ebenso mit

Mohnöl, so steigt die Temperatur um 71—74 Grade. *Maumené* hält die Verfälschung des Olivenöls für erwiesen, wenn die Temperatur der Mischung höher als 42° C. steigt.

Die Angaben *Maumené*'s sind von *Faisst* und *Knauss* genauerer Controle unterworfen worden und im Ganzen fanden sie dieselben bestätigt. Erforderlich ist aber, dass alle Einzelheiten der Versuche möglichst gleich gehalten werden, weil sonst doch Unterschiede von mehreren Graden für ein und dasselbe Oel sich ergeben können. Die genannten Chemiker nahmen auf 15 Grm. Oel 5 Grm. Schwefelsäure. Sie geben aber zu, dass grössere Mengen Oel vortheilhafter seien. Für 50 Grm. desselben, die in einem Glase abgewogen wurden, bedarf es 17 Grm. Schwefelsäure, die aus einer Bürette tropfenweise hinzugegeben wird, während man gleichzeitig immer mit einem guten Thermometer umrührt. Zur Untersuchung von Baumöl auf Mohnöl bedarf es ganz concentrirter Schwefelsäure, man wählt sie und das Oel von der Temperatur, die der Versuchsraum hat.

Um einen Begriff von der durch dies Verfahren zu erreichenden Schärfe zu geben, diene folgende Tabelle von erhaltenen Resultaten.

Die Temperaturerhöhung beträgt bei Anwendung von 5 Grm. Schwefelsäure und 15 Grm. reinem Olivenöle . . 38° C.

bei 15 Grm.	Olivenöl		5 %	Mohnöl	enthaltend .	39,6° C.
-	-	-	10	-	-	41,2°
-	-	-	15	-	-	42,8°
-	-	-	20	-	-	44,4°
-	-	-	25	-	-	46°
-	-	-	30	-	-	47,6°
-	-	-	40	-	-	50,8°
-	-	-	50	-	-	54°
-	-	-	60	-	-	57,2°
-	-	-	70	-	-	60,4°
-	-	-	80	-	-	63,6°
-	-	-	90	-	-	66,8°
-	-	reinem Mohnöl				70°

Es soll nach *Lailler* beim Mischen von 8 Grm. Olivenöl mit 2 Grm. wässeriger Chromsäure von $^1/_8$ Chromsäuregehalt, nach dem Schütteln und vierundzwanzigstündigem Stehen, wenn es ganz rein ist, völlig klar und durchsichtig bleiben, aber trüb erscheinen wenn es nicht ganz rein ist.

Auch soll reines Olivenöl, wenn 8 Grm. desselben mit 3 Grm. eines Säuregemisches aus zwei Theilen obiger Chromsäure und 1 Theile Salpetersäure von 40° Bé. geschüttelt werden 1) keine Wärmeerscheinung zeigen, aber nach 24 Stunden eine Concretion zu bilden anfangen; 2) soll diese Concretion nach 2 Tagen vollständig und die Säure ganz absorbirt sein, es soll ferner eine blaue Färbung eintreten. Die andern fetten Oele zeigen alle diese Erscheinungen nach *Lailler* nicht, und jedes Olivenöl,

das sie nicht vollständig zeigt, soll als verfälscht angesehen werden können.

Sind dem Olivenöle flüchtige Oele zugesetzt, um dasselbe ungeniessbar zu machen, was bei Schmierölen oft mit Terpentinöl und Rosmarinöl geschieht, so können diese Zusätze nach *Burstyn* auf folgende Weise nachgewiesen werden. Das Oel wird mit dem gleichen Volumen Alkohol von 90 % ausgeschüttelt und nach dem vollständigen Absetzen desselben der letztere der Destillation unterworfen. Mit den Alkoholdämpfen gehen auch Dämpfe der flüchtigen Oele über. Wird das Destillat mit Wasser versetzt, so entsteht Trübung, wenn nicht weniger als 0,1 % des flüchtigen Oeles im Alkohol gelöst ist. Bei geringeren Mengen tritt keine Trübung mehr ein; setzt man aber zu der alkoholischen Lösung einige Tropfen conc. Schwefelsäure, so zeigt sich an der Trennungsschicht der beiden Flüssigkeiten sofort eine rosenrothe Färbung, die noch deutlich bei einem Gehalte von $^1/_{10000}$ Terpentinöl oder Rosmarinöl auftritt. Bei einem grösseren Gehalte fällt die Schwefelsäure als rosenrother Tropfen zu Boden. Beide Oele werden durch ihren Geruch charakterisirt, der deutlich hervortritt bei Zusatz von Wasser. Man kann auch zur Nachweisung der flüchtigen Oele im Olivenöle letzteres in einer Retorte auf 160° C. erhitzen und hierauf durch einen directen Dampfstrom die flüchtigen Oele abdestilliren, die alsdann in dem Destillate nachzuweisen und zu erkennen sind.

§ 122. **Leinöl.** Die im vorigen § angegebene Probe ist mit einigen Modificationen auch anwendbar auf die Verfälschung des Leinöls mit Rüböl. Die Schwefelsäure darf nicht ganz concentrirt angewandt werden, weil sonst die Temperatur zu sehr steigt. Man mischt 9 Gewichtstheile möglichst concentrirter englischer Schwefelsäure mit 1 Gewichtstheil Wasser und wendet das erhaltene Gemisch im Verhältniss von 50 Grm. Oel und 17 Grm. (oder 3 : 1) Säure an.

Faisst und *Knauss* fanden folgende Temperaturerhöhungen der Mischung der Säure mit dem Oele bei dem angegebenen Verhältnisse und Verfahren.

Mit reinem Leinöle	75° C.
Leinöl mit 5 % Rüböl	73,1°
- - 10 -	71,2°
- - 15 -	69,4°
- - 20 -	67,5°
- - 25 -	65,6°
- - 30 -	63,7°

Um Harze, die dem Leinöle oft beigemischt werden, zu erkennen, prüft man mit Alkohol, nach der S. 595 angegebenen Methode.

§ 123. **Thran.** Es soll der Fischthran zuweilen mit einem gemeineren Leinöle von bräunlicher Farbe verfälscht werden. Diese Verfälschung lässt sich nach *Davidson* (falls nicht gebleichtes Leinöl

angewandt worden) erkennen, indem man den fraglichen Thran mit einem gleichen Volumen Alkohol von 0,815 spec. Gew. (95—96% absol. Alkohol) mischt und einige Minuten lang schüttelt. Die Gegenwart von Leinöl giebt sich kund durch eine grünlichgelbe Färbung des Alkohols, während der reine Fischthran ihn ungefärbt lässt.

E. Jacobsen giebt an, dass ächter Leberthran, im Reagensglase mit etwas Rosanilin geschüttelt, sich sehr bald schon in der Kälte roth färbt; erwärmt man im Wasserbade, so löst er Rosanilin (in Folge seines Gehaltes an freier Fettsäure) bis zur tief dunkelrothen Färbung. Unächter Leberthran soll sich dagegen nicht färben; eine schwache Färbung würde anzeigen, dass er ranzig geworden ist.

§ 124. **Mandelöl.** Es wird unterschieden von Olivenöl, Mohnöl und Nussöl nach *Seyfried*, indem man das fragliche Oel mit Bleiessig schüttelt. Alle genannten Oele liefern in farblosen Reagensgläsern eine gelbliche, reines Mandelöl eine ganz weisse Trübung. Diese Reaction wird indessen nur dann einige Andeutung geben können, wenn die letztern Oele nicht vorher gebleicht wurden. Man vergleiche § 121 über Erkennung von Mohnöl oder andern trocknenden Oelen in Mandelöl.

Mandelöl soll auch oft mit Sesamöl verfälscht werden. Nach *Pereira* lässt sich eine solche Verfälschung daran erkennen, dass ein derartiges Oel weit leichter erstarrt als das Mandelöl.

Ausser dem Sesamöle wird dem Mandelöle öfter Pfirsichkernöl zugesetzt. Nach *Bieber* ist das im Handel vorkommende Mandelöl entweder kein solches oder es ist nicht rein und in den besten Fällen Pfirsichkernöl. Zur Unterscheidung des reinen Mandelöls und des Pfirsichkernöls empfiehlt *Bieber* einen Theil einer kalten Mischung von gleichen Gewichtsmengen reiner concentrirter Schwefelsäure, rother rauchender Salpetersäure und Wasser, mit 5 Theilen des Oeles zu mischen. Es giebt:

Reines Mandelöl, ein schwach gelblichweisses Liniment.
Pfirsichkernöl wird sofort pfirsichblüthroth, später dunkel orange gefärbt.
Sesamöl wird Anfangs blassgelbroth, später schmutzig orangeroth gefärbt.
Mohnöl und Nussöl aus Wallnüssen giebt ein etwas weisseres Liniment als Mandelöl.

Mit reiner Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. gemischt giebt:

Mandelöl ein blassgelbliches Liniment.
Pfirsichkernöl sofort ein rothes Liniment.
Sesamöl ein schmutzig grünlichgelbes, später röthliches Gemisch.
Mohnöl und Nussöl ein ganz weisses Liniment.

§ 125. **Wachs.**

Die Verfälschungen des Wachses sind theils mechanisch d. h. durch mechanische Hülfsmittel abscheidbare, theils chemische, zu welch letzteren andere Wachsarten, Fette und Harze gerechnet werden können.

Es kommt seltener vor:

a) Wasser, das man dem geschmolzenen Wachse durch heftiges Umrühren incorporirt; es lässt sich schon erkennen an dem matten, rauhen Bruche und durch Kneten zwischen den Fingern, wobei es austritt. Bestimmen kann man es durch Schmelzen einer gewogenen Menge in einem tarirten Schälchen auf dem Wasserbade, bis die Wachsschichte ganz klar erscheint, Erkaltenlassen, Herausschneiden der Wachsdecke, Trocknen auf Fliesspapier unter sehr gelindem Erwärmen und Abwägen.

b) Gewisse pulverförmige Körper. Theils werden sie sich beim Schmelzen des Wachses in Wasser am Boden des Gefässes abscheiden, so z. B. Schwerspath, Bleiweiss, Kreide u. s. w., oder sie werden im Wasser, ja selbst in der geschmolzenen Wachsschichte suspendirt bleiben, wie Mehl, Stärkemehl u. s. w..

Es ist das Sicherste, das Wachs in rectificirtem Terpentinöle zu lösen, heiss zu filtriren, das Filter mit Aether auszuwaschen und nach dem Trocknen zu wägen. Der Filterrückstand ist nun näher zu untersuchen. Iodlösung giebt Mehl und Stärkemehl zu erkennen, auch das Mikroskop (siehe Cap. XXX.) wird hier sichere Dienste leisten, wenn man beim Schmelzen des Wachses höhere Temperatur und Kleisterbildung vermied. Es kann nun mit Salpetersäure, falls keiner der genannten organischen Stoffe vorhanden ist, versucht werden, ob sich etwas lösen lasse, z. B. Bleiweiss, Zinkweiss, Kreide, Magnesia, und diese Lösungen können näher nach Cap. III. geprüft werden. Ist der Niederschlag nicht gelöst, so ist auf Schwerspath, Gyps, Thon, Ocker bei gelbem Wachse ebenfalls nach Cap. III. näher zu untersuchen.

c) Schwefel, der sich in ungebleichtem Wachse finden soll, ist durch Kochen desselben mit verdünnter Aetznatronlauge, Erkaltenlassen und Versetzen der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure am Schwefelwasserstoffgeruche oder durch Eintauchen eines mit Bleizucker getränkten Papierstreifens leicht erkennbar.

Häufiger sind:

a) Harz, lässt sich durch Kochen des Wachses mit der 4 — 5 fachen Menge Weinstgeist, Erkaltenlassen, Filtriren und Verdunsten des Filtrates an dem spröden Rückstande, der bleiben wird, leicht erkennen. Es soll das weisse Fichtenharz nicht selten zur Wachsverfälschung dienen, der Terpentingeruch des auf 110° C. erwärmten oder in der warmen Hand gekneteten Wachses darf nicht so ohnehin als ein Anzeichen von Verfälschung mit Harz angesehen werden, da Wachs, von Bienen erzeugt die in der Nähe von Tannenwäldern leben, das sogenannte Pechwachs, diesen Geruch sehr deutlich an sich trägt.

Zur Nachweisung von geringen Mengen von Fichtenharz (Colophonium) werden 5 Grm. Wachs mit dem 4 — 5fachen Gewichte Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. 1 Minute lang im Sieden erhalten, alsdann das gleiche Volumen kaltes Wasser zugesetzt und hierauf Ammoniak im Ueberschuss zugefügt. Ist die von dem erstarrten Wachse abgeschiedene

alkalische Flüssigkeit nur gelb gefärbt, so war das Wachs rein; ist sie jedoch von mehr oder weniger rothbrauner Farbe, so war dem Wachse Colophonium zugesetzt. Zweckmässig ist es eine Gegenprobe mit reinem Wachse anzustellen, wobei man gleichzeitig dann beobachten wird, dass die Einwirkung der Salpetersäure bei harzhaltigem Wachse eine viel heftigere ist als bei harzfreiem. Auf die beschriebene Weise lässt sich ein Gehalt von 1 % Colophonium im Wachse mit Sicherheit noch nachweisen.

b) Wallrath wird zum Verfälschen wohl nicht angewendet, weil er zu theuer ist, dagegen dienen, wie es vielfach erwiesen ist, Stearinsäure und Talg dazu, und deren Entdeckung ist nicht ganz leicht.

c) Paraffin wird nach *Landolt* am sichersten aufgefunden und annähernd bestimmt, indem man ein abgewogenes, etwa nussgrosses Stück des fraglichen Wachses in einer Porzellanschale mit nicht zu wenig rauchender Schwefelsäure erwärmt, wobei unter starkem Aufschäumen Verkohlung desselben stattfindet, während das beigemischte Paraffin als Fetttropfen obenauf schwimmt und bald erstarrt. Man trocknet es und wägt. Das gefundene Gewicht bleibt ein wenig unter dem des Paraffinzusatzes, weil von letzterem etwas zerstört wird. Das Paraffin drückt übrigens den Schmelzpunkt des Wachses herab und macht dasselbe spröde und unknetbar. *Dullo* giebt an, es werde nicht eigentliches Paraffin, sondern die mit Schwefelsäure noch nicht behandelte »Paraffinbutter« zugesetzt. Dies Rohparaffin würde noch mehr erniedrigend auf den Schmelzpunkt wirken müssen, würde ein Gemisch geben, das kaum frei von Theergeruch wäre, und immerhin würde sich bei obigem Verfahren das Paraffin erkennen, wenn auch nicht seiner Menge nach bestimmen lassen.

Payen bestimmt einfach den Schmelzpunkt des zu prüfenden Wachses; normales Wachs schmilzt bei 61,5° — 62°, das mit Paraffin gemengte bedeutend niedriger, bei 48°. Er giebt ferner an, das Wachs mit Kali zu verseifen, Paraffin bleibt unverändert und kann aus der getrockneten Masse mit Aether ausgezogen werden.

R. Wagner bestimmt das spec. Gewicht des Wachses; liegt dasselbe höher als 0,961, so ist es unverfälscht. Er bringt zu dem Zwecke eine Probe des Wachses auf Weingeist von 0,961 spec. Gewicht, schwimmt es auf der Flüssigkeit, so ist es weiter auf Paraffin zu prüfen, sinkt es unter, so ist es unverfälscht.

Hager empfiehlt zur Nachweisung des Paraffins folgendes Verfahren, welches ebenfalls auf der Eigenschaft des Paraffins beruht, von Alkalien nicht angegriffen zu werden. Man schmilzt etwa 2 Grm. des Wachses in einem Probircylinder, setzt dazu eine Auflösung von 1,5 Grm. Aetzkali in 4 — 5 Grm. destillirtem Wasser und kocht unter Umschütteln mehrere Minuten, bis Verseifung stattgefunden hat. Zu der Mischung setzt man nach dem Erkalten 6 — 8 Grm. Petroleumäther (Ligroin),

schüttelt um und fügt einen Ueberschuss von wässeriger Bleizuckerlösung hinzu, schüttelt wiederholt und lässt ruhig absetzen. Die scharf sich abscheidende Ligroinschicht, welche das Paraffin gelöst enthält, wird durch einen mit Baumwolle verstopften Trichter in ein tarirtes Kölbchen gegossen; man wäscht die Wachsmischung noch einige Male mit Ligroin und giebt die Auszüge zum ersten ins tarirte Kölbchen. Man verdunstet das Ligroin bei gelinder Wärme und wägt. Reines gelbes Wachs giebt bei diesem Verfahren einen Rückstand von 15 %, ist er grösser, so ist das beigemischte Paraffin durch den Ueberschuss ausgedrückt.

d) Pflanzenwachs. Unter diesem Namen kommen mehrerlei Producte vor, die sich unter einander keineswegs gleich verhalten, weshalb *Robineaud*'s Vorschlag, Aether als Erkennungsmittel zu gebrauchen, weil Bienenwachs nur zu 50 %, Pflanzenwachs aber fast ganz löslich darin sei, unbrauchbar ist. *Dullo* empfiehlt Kochen von 10 Grm. des fraglichen Wachses mit 100 bis 120 Grm. Wasser und 1 Grm. Soda nur eine Minute lang. Das Pflanzenwachs (japanesische Wachs, welches hauptsächlich aus Palmitin und Palmitinsäure besteht) bilde sofort eine nach dem Erkalten dick werdende Seife, während Bienenwachs bei so kurzer Einwirkung der verdünnten Lösung gar nicht verseift werde, sondern obenauf schwimme. Die Seife des japanesischen Wachses bilde ein körniges Magma und bedürfe viel mehr Alkohol zur Lösung, als Stearinseife.

e) Talg giebt sich in Wachs zu erkennen, wenn seine Mengen nicht allzu gering sind durch den Geschmack, den es beim Kauen annimmt. *Robineaud* giebt an, das weisse, verarbeitete Wachs enthalte stets, nicht in betrügerischer Absicht, sondern aus Fabricationsgründen 5 % Talg. Wachskerzen, die mit Talg versetzt sind, zeigen beim Ausblasen den unangenehmen Acroleïngeruch. Diese Kennzeichen sind indessen etwas trügerisch. Der Schmelzpunkt des Wachses wird zwar durch Talgzusatz etwas erniedrigt, allein selbst 12 % Talg bewirken eine so geringe Differenz, dass man sich des Thermometers zum Erkennen des Talgs nicht bedienen kann. Nach *Gottlieb*, der die Prüfung des Wachses zum Gegenstande einer genauen Untersuchung machte, bleibt als bestes Mittel die Aufsuchung der Oelsäure, die er nach folgender Methode bewerkstelligt. Ein Loth Wachs wird mit 6—7 Loth Kalilauge von 1,2 spec. Gewicht in einer Silber- oder Kupferschale unter fortwährendem Umrühren verseift, nach 1/2 Stunde ist ein Seifenleim entstanden, der noch etwa eine Stunde gerührt und gekocht wird. Die gebildete Seife wird mit kaltem Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, und das Gemenge in fortwährendem Kochen erhalten, bis das Fett klar obenauf fliesst und nach dem Erkalten abgenommen werden kann. Die Fettschicht schmilzt man nun im Wasserbade und setzt unter fortwährendem Umrühren sehr fein gepulverte Bleiglätte zu, bis die Masse nichts mehr aufnimmt, was sich an dem Aufhören des Blasenwerfens

erkennen lässt. Die Bleiseife haltende Masse bringt man in einen verschliessbaren Kolben, übergiesst sie mit Aether und lässt diesen 8 Stunden lang unter öfterem Schütteln darauf einwirken. Es wird die ätherische Lösung von der festen, Fett und Bleioxyd haltenden Masse abfiltrirt und auf einen Gehalt an ölsaurem Bleioxyd, welches in Aether löslich ist, geprüft. Schwefelwasserstoff erzeugt darin, wenn wenigstens 8 % Talg dem Wachse zugesetzt worden, einen starken, braunschwarzen Niederschlag, aber bei auch nur 3 % eine sehr deutliche Färbung von Schwefelblei. Weil indessen auch bei reinem Wachse unter den erwähnten Umständen etwas weniges Bleioxyd vom Aether aufgenommen wird und dieser durch Schwefelwasserstoff eine geringe Färbung erfährt, was Täuschung veranlassen könnte, ist es gerathen, die ätherische Flüssigkeit mit etwas verdünnter Salzsäure zu schütteln, die das Bleioxyd aufnimmt, die Aetherschicht abzuheben und verdunsten zu lassen, und das zurückbleibende Fett zwischen zwei Blättern geleimten Papieres zu pressen, wobei, wenn das Wachs talghaltig war, auf diesem ein Fettfleck bleibt, nichts aber zu bemerken ist, wenn das Wachs rein war. Einen anderen Theil des Rückstandes nach der Verdunstung des Aethers kann man mit Ammoniak behandeln und die Lösung mit Chlorcalciumlösung versetzen. Es erfolgt, wenn das untersuchte Wachs ganz rein war, kaum eine Trübung, bei auch nur 3 % Talgzusatz aber eine deutliche weisse Fällung.

Hardy empfiehlt zur Prüfung auf Talg das spec. Gewicht zu bestimmen, und zwar nimmt man die Bestimmung in der Weise vor, dass man ein Alkoholgemisch (Alkohol und Wasser) bereitet, in welchem das zu untersuchende Wachs suspendirt bleibt. Man bestimmt hierauf das spec. Gewicht des betreffenden Alkoholgemisches. Zeigt das Alkoholmeter

29,00°,	so enthält	das	Wachs		100 %	Wachs
39,63°,	-	-	-	-	75 -	-
50,25°,	-	-	-	-	50 -	-
60,87°,	-	-	-	-	25 -	-
71,50°,	-	-	-	-	0 -	-

f) Stearinsäure, welche übrigens, da sie eine Haupteigenschaft des Wachses, die Knetbarkeit beeinträchtigt, seltener vorkommt, möchte noch etwas schwieriger nachzuweisen sein. *Gottlieb* empfiehlt folgendes Verfahren. Man koche das fragliche Wachs mit Alkohol, dieser nimmt auf: Cerotinsäure, Ceroleïn, wenig Myricin und die Stearinsäure, falls diese vorhanden ist. Es scheiden sich beim Erkalten aus: das Myricin und die Cerotinsäure. Von der Stearinsäure aber bleibt neben dem Ceroleïn wenigstens so viel gelöst, dass dadurch die Eigenschaften des Rückstandes wesentlich geändert werden. Das Ceroleïn ist nämlich eine butterartige, nicht krystallinische Masse; es wird etwas härter und bekommt deutlich krystallinisches Aussehen, wenn so viel Stearinsäure

demselben beigemischt ist, als sich in dem erhaltenen Alkohol gelöst erhalten kann.

Weil die Quantität der im kalten Alkohol löslichen Stearinsäure beschränkt ist, lässt sich eine Verfälschung auch nur mit geringen Mengen dieser Substanz nachweisen, dagegen kann aus dem gleichen Grunde auf diese Weise die Menge dieses Verfälschungsmittels nicht nachgewiesen werden. *Fehling* vereinfacht das Verfahren dahin, dass er das Wachs mit dem 20fachen Gewichte Alkohol 4—5 Minuten lang kocht und die Masse mehrere Stunden lang bis zum völligen Erkalten stehen lässt, dann filtrirt und das klare Filtrat mit Wasser versetzt. Die Cerotinsäure hat sich beim Erkalten des Alkohols schon abgeschieden, von der Stearinsäure aber bleibt etwas gelöst, das bei Wasserzusatz eine weisse, milchige Trübung veranlasst, die nicht erfolgt, wenn das Wachs ganz rein war. Auch zur Erkennung einer Verfälschung des Wachses mit Talg soll dieses Verfahren tauglich sein; in diesem Falle muss man zuerst mit nicht zu starker Natronlauge verseifen, die Natronseife mit Wasser und Säure zerlegen, die ausgeschiedene, trockene Fettmasse mit Alkohol kochen und wie angegeben damit verfahren. Wenige Procente Stearinsäure oder Talg sollen auf diese Weise ganz deutlich nachgewiesen werden können.

In neuerer Zeit kommt auch ein dem Wachse sehr ähnlicher Körper in den Handel, das Ceresin, und wird manchmal als Wachs verkauft. Es soll dieser Körper nach *Schwarz* ein Gemisch von gewöhnlichem Bienenwachse mit Paraffin sein, nach Anderen soll er gar kein Bienenwachs enthalten, sondern nur aus gereinigtem Ozokerit oder auch aus gereinigtem Ozokerit mit mehr oder weniger Bienenwachs vermischt bestehen. Bei Wachsuntersuchungen thut man somit gut, auf diese Körper Rücksicht zu nehmen.

Donath giebt folgenden systematischen Gang zur Prüfung des Wachses an.

Man kocht ein nussgrosses Stück des fraglichen Wachses mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron 5 Minuten lang.

A) Es entsteht eine Emulsion, welche auch nach dem Erkalten bleibt: das Wachs ist mit Fichtenharz, Talg, Stearinsäure oder japanesischem Wachse verfälscht.

B) Das Wachs schwimmt beim Erkalten vollständig als Fettschicht auf der Flüssigkeit, letztere ist nur etwas gelb gefärbt: das Wachs ist rein oder kann mit Paraffin oder Ozokerit verfälscht sein.

Tritt der Fall *A* ein, so kocht man das fragliche Wachs mit mässig concentrirter Kalilauge einige Minuten lang und setzt dann Kochsalz zu:

a) Es scheidet sich die Seife in groben Flocken aus: alle unter *A* auf-

geführten Substanzen können vorhanden sein, mit Ausnahme von japanesischem Wachse.

b) Ist japanesisches Wachs anwesend, so bildet die ausgeschiedene Seife ein äusserst feinkörniges Magma, welche Erscheinung nach einiger Uebung sehr leicht beobachtet wird. Um sicher zu gehen, bestimmt man das spec. Gewicht des fraglichen Wachses, was dadurch im genügenden Maasse geschehen kann, dass man sich eine Alkoholmischung von 0,970 spec. Gewicht bereitet, und auf diese das Wachs bringt. Sinkt das Wachs unter, so ist durch diese beiden Erscheinungen (spec. Gewicht und Beschaffenheit der Seife) das japanesische Wachs erkannt.

Ist die Seifenausscheidung wie unter *a* angegeben, grobflockig, so wird zunächst mit Salpetersäure auf Fichtenharz geprüft. Ein nussgrosses Stück des Wachses wird in ein Probirröhrchen gebracht und $^1/_4$ Stunde lang mit concentrirter Salpetersäure gekocht. Man spritzt dann kaltes Wasser auf das auf der Oberfläche schwimmende Wachs, wodurch dasselbe erstarrt, so dass die Flüssigkeit abgegossen werden kann; beim Erkalten, oder sofort beim Versetzen mit Wasser schlägt sich aus dieser ein gelblicher, flockiger Körper nieder, der von Ammoniak mit rothbrauner Farbe gelöst wird — wenn das Wachs mit Fichtenharz verfälscht war. Fichtenharz löst sich nämlich in concentrirter Salpetersäure beim Kochen unter Entwicklung von Untersalpetersäuredämpfen; aus der Lösung wird mit Wasser ein gelblicher, flockiger Körper gefällt, welcher von Aetzammoniak mit blutrother bis braunrother Farbe gelöst wird.

Ist das Resultat negativ, so schreitet man zur Prüfung auf Stearinsäure. Man bedient sich hier zweckmässig des *Fehling*'schen Verfahrens, welches S. 616 näher beschrieben ist. Talg giebt bei dem genannten Verfahren ähnliche Reactionen, allein bei einiger Uebung ist das Verhalten von Stearinsäure und Talg leicht zu unterscheiden. Eine sichere Unterscheidung liefert das Verfahren von alkoholischer Bleizuckerlösung gegen einen Theil des alkoholischen Filtrats (nach der *Fehling*'schen Methode bereitet). Ist nämlich Stearinsäure vorhanden, so entsteht ein Niederschlag, während bei Anwesenheit von Talg (wie bei reinem Wachs) nur einige gelbliche Flöckchen sich ausscheiden.

Ist keine Stearinsäure nachzuweisen, so überzeuge man sich von der Anwesenheit des Talges nach *Gottlieb*'s Methode (S. 614), oder man sucht auf folgende Weise das Glycerin zu constatiren. Man verseift wenigstens 25 Grm. des fraglichen Wachses durch Kochen mit mässig concentrirter Kalilauge (1,2 spec. Gewicht), zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt vom ausgeschiedenen Wachs- und Fettsäurekuchen ab. Das Filtrat wird mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Kalk neutralisirt, filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und das alkoholische Extract bei ungefähr 80° verdunstet. Ist der Rückstand ziemlich farblos, so kann man die Gegenwart des Glycerins an der lasurblauen Färbung constatiren,

welche durch einen Tropfen Kupfervitriol und einen kleinen Ueberschuss concentrirter Kalilauge hervorgebracht wird, (oder auch an der gelbbraunen Farbe, auf gleiche Art durch Eisenchlorid erzeugt). Ist der Verdampfungsrückstand gefärbt, so bringt man ihn in ein Probirröhrchen, setzt einen Tropfen Kupfervitriol- resp. Eisenchloridlösung und etwas concentrirte Kalilauge hinzu, kocht einige Minuten und filtrirt. Im Filtrate kann man nach dem Ansäuern durch Ferrocyankalium das Kupfer, resp. Eisen erkennen. (Glycerin löst hydratisches Kupferoxyd oder Eisenoxyd bei Gegenwart von Aetzalkalien.)

Reibt man den Abdampfrückstand mit etwas Borax oder Borsäure zusammen, und bringt davon etwas an einem Platindrahte in die *Bunsen*sche Flamme, so wird dieselbe bei Gegenwart von Glycerin nach *Malvern* intensiv grün gefärbt.

Bei *B* bestimmt man das spec. Gewicht des Wachses auf bekannte Weise nach *R. Wagner*'s Angaben (siehe S. 613). Ist das spec. Gewicht niedriger als 0,960, so ist eine Verfälschung mit Paraffin anzunehmen, da die anderen Verfälschungsmittel bereits ausgeschlossen sind.

§ 126. Das **Palmöl** ist jetzt eines der wohlfeilsten Fette geworden; grosse Chancen bieten sich also nicht mehr für dessen Verfälschung. Erwähnt muss jedoch immerhin werden, dass man nicht blos Zusätze, sondern völlige Substitutionen des Palmöls im Handel getroffen hat, z. B. aus Wachs, Talg, Schmalz, mit Curcuma gefärbt und mit Veilchenwurzeln, des Geruches wegen, versetzt. Essigäther löst aus solchen Gemischen nur das Palmöl auf, und lässt das Uebrige ungelöst. Curcumazusatz wird durch Einrühren in Sodalauge an dem Braunwerden erkannt.

Braconnot fand ein Gemisch von 1000 kg, bestehend aus 65 % Wasser, 13 % Talg, 19—20 % Stearinsäure und ächtes Palmöl, 0,8 % Soda und 0,4 % Magnesia, unter der Bezeichnung Palmöl erster Qualität. Dieser Betrug wäre doch wohl zu plump. Ist vielleicht aus Versehen die gebräuchliche, sogenannte Palmölwagenschmiere für Eisenbahnwagen falsch überschrieben worden? — Sie hat ganz ähnliche Zusammensetzung.

§ 127. **Wallrath.** Die äusseren Eigenschaften dieser Substanz lassen nicht leicht andere Verfälschungen zu, als die Zusätze von Stearinsäure und Talg. Die Stearinsäure wird nachgewiesen durch Erwärmen des Wallraths über dem Wasserbade, Uebergiessen mit Ammoniakflüssigkeit, Umrühren und Erkaltenlassen. Die Stearinsäure bildet unter der erstarrten Wallrathdecke eine Ammoniakseife, aus der sich durch Salzsäure die Stearinsäure, oder durch Chlorcalciumlösung eine Stearinkalkseife fällen lässt. Es lässt sich auf diese Weise 1 % Stearinsäure im Wallrath noch erkennen.

Gottlieb fand, dass die Einfachheit dieser Methode sehr gestört wird, sobald — was eben nicht selten sein soll — bei vorkommender Verfälschung grössere Quantitäten Stearinsäure zugesetzt sind. Es bildet sich hierbei eine Ammoniakseife, die den Wallrath aufnimmt und eine

Art Emulsion damit bildet, anstatt ihn auf der Oberfläche erstarren zu lassen.

Die Seifebildung zeigt allerdings auch in diesem Falle die Gegenwart von Stearinsäure und zwar eine grössere Menge derselben an, allein es hindert dies Verhalten die quantitative Bestimmung der Stearinsäure.

Talg ist in Wallrath schwerer nachzuweisen, weil dessen Verseifbarkeit ungefähr die gleiche ist, wie die des Wallraths, weil die Producte der Verseifung, sowie die der trockenen Destillation, sei es vom Wallrath selbst oder dem selten fehlenden Wallrathöle herrührend, wenn auch nicht in Quantität, so doch in Qualität gleich sind, weil die Löslichkeit beider in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht genugsam verschieden ist, und weil endlich der Schmelzpunkt der Mischungen ebenfalls keine Anhaltspunkte gewährt.

Die Schnittfläche des Wallraths wird durch bedeutenderen Talgzusatz ziemlich verändert, indem sie allen Glanz verliert.

Die angeführten Resultate der Bemühungen, sichere Mittel des Nachweises und der Bestimmung des Talges aufzufinden sind mehr negative. Trotzdem aber mussten sie hier angeführt werden, weil sie in vorkommenden Fällen zur Orientirung dienen können. Das Berichtete gründet sich auf die Angaben von *Gottlieb*.

§ 128. **Butter.** Es sind hier nicht blos absichtliche Verfälschungen, sondern Nachlässigkeiten bei der Darstellung der Butter zu beachten, die den Werth derselben herabdrücken können.

In unverfälschter Butter kann der Gehalt an Wasser, Kochsalz und Käsestoff (Buttermilch) sehr beträchtlich variiren und auf den Werth influiren.

Die in den verschiedenen Buttersorten vorhandenen Bestandtheile Wasser, Caseïn, Fett und Kochsalz können folgende Schwankungen zeigen:

Wasser . .	6	bis 18 %
Caseïn . .	0,5	- 3,5 -
Fett . . .	79	- 95 -
Kochsalz .	0	- 6 -

Man wird am besten thun, sich des Aethers als Auflösungsmittel für das Butterfett zu bedienen, und auf diese Weise die anderen Bestandtheile abzuscheiden. Es kann die ätherische Fettlösung sorgfältig abgegossen, in ein tarirtes Schälchen gebracht, der Aether durch gelinde Wärme und bei Abwesenheit jeder Flamme verdunstet und der Rückstand, der noch im flüssigen Zustande am Boden des Gefässes keine soliden Körper erkennen lassen darf, abgewogen werden. Häufig verdampfen die letzten in dem Aether befindlichen Antheile Wasser nur langsam. Man setzt dann zweckmässig etwas Alkohol von 92 % zu und erwärmt die Schale wie vorher auf dem Wasserbade. Mit den leichtflüchtigen Alkoholdämpfen entweicht das rückständige Wasser vollständig.

Das Gewicht der Butter, welche zu diesem Versuche genommen wurde, ist bekannt, der Gewichtsverlust bedeutet Wasser und Käsestoff — bei gesalzener Butter auch noch Kochsalz. Es kann durch Ausspülen des unter der Aetherschicht Gebliebenen in eine Schale, Abdampfen auf dem Wasserbade bis zur Trockne, Abwägen; Uebergiessen mit wenig Wasser, Filtriren, Trocknen des Filterrückstandes der Käsestoff und (durch Glühen und Notiren des Gewichtsverlustes zwischen den beiden Wägungen) das Kochsalz, somit auch, wenn Käsestoff, Kochsalz und Fett addirt und vom Gesammtgewichte abgezogen werden, der Wassergehalt bestimmt werden. Man kann auch die Butter in einer tarirten Schale unter wiederholtem Zusatze von Alkohol (92%) auf dem Wasserbade erhitzen und aus dem Gewichtsverluste den Wassergehalt bestimmen. Der Rückstand wird, wie oben angegeben, mit Aether extrahirt und durch Verdampfen desselben die Menge der Fette bestimmt. Das in der Schale verbliebene Gemenge von Kochsalz und Caseïn wird auf dem Wasserbade wieder zur Trockne gebracht und gewogen, und hierauf durch vorsichtiges Glühen des Caseïn zerstört und aus dem Gewichtsverluste bestimmt. Das Uebrigbleibende ist Kochsalz. Die nöthigen Vorsichtsmaassregeln beim Abwägen, Trocknen, Extrahiren etc. weichen von den gewöhnlichen Arbeiten nicht ab. Es ist aber zu bemerken, dass diese Methode einige Zeit in Anspruch nimmt, während durch die Nothwendigkeit polizeilichen Einschreitens oft nur ganz kurze Zeit für die Prüfung gestattet ist. Aus letzterem Grunde ist eine Vereinfachung des Verfahrens anzuführen, die nach *v. Babo* ganz befriedigende Resultate geben soll.

Zu der Ausführung der Operation sind einige Instrumente nöthig, deren Beschreibung zunächst hier folgt.

1) Zum Abmessen der Butter dient eine an beiden Seiten offene, gleichweite Glasröhre von 7 cm Länge und 5 mm Weite. Diese ist an beiden Enden abgeschliffen und zwar am einen conisch, am andern aber flach. In dieselbe passt ein an einem Eisendrahte durch Einstechen und Umwinden befestigter, die Röhre fast luftdicht schliessender Kork, welcher mit Leichtigkeit in derselben verschoben werden kann. Beim Gebrauche wird der Propfen an das flach geschliffene Ende der Röhre zurückgezogen und diese durch Einstechen in einen Butterballen mit Butter gefüllt, wobei zu vermeiden ist, dass sich zwischen die Buttertheile Luft hineinziehe. An der Röhre ist eine Marke angebracht, welche als Maass für die zur Probe zu verwendende Quantität Butter dient.

2) Eine graduirte Röhre, am einen Ende luftdicht geschlossen, am andern abgeschliffen, durchweg gleichweit, 14 cm lang, 6 mm weit, ist am unteren Ende in 10 gleichgrosse Theile getheilt, und zwar so, dass diese 10 Theile genau dem Volumen der das Buttermaass bis zur Marke anfüllenden Butter entsprechen. Um dieses Volumen zu finden, füllt man das Maass, dessen Propfen auf die Marke eingestellt ist, mit Wasser, giesst dieses in die zu graduirende Röhre aus, wartet un-

gefähr $^1/_2$ Minute, bis sich alles Wasser gesammelt hat, und bezeichnet das Niveau desselben durch einen Feilstrich, wobei man den Stand des Wassers nach dem tiefsten Punkte desselben in der Mitte der Röhre abliest. Der unter dieser Marke befindliche Raum wird in 10 Theile getheilt und letztere mittelst einer scharfen Feile bezeichnet. 9 cm über der Graduirung wird noch eine andere Marke eingefeilt, deren Zweck später deutlich wird.

3) Die graduirte Röhre passt in eine Röhre aus Blech, welche, unten geschlossen, einen halben Zoll kürzer als die Glasröhre und gerade so weit ist, dass sich diese hineinschieben lässt. An dem oberen Theile derselben ist ein beweglicher Drahtbügel durch zwei Oehre so befestigt, dass man die Glasröhre mit Leichtigkeit ein- und ausschieben kann, während derselbe, wenn die Röhre an ihm hängt, eine senkrechte Stellung derselben zulässt. Diese Röhre ist durch eine starke Schnur von 1,6—2 m Länge an das obere Ende einer 2,5 m langen, geraden Stange von 2 cm Dicke vermittelst einer kleinen, aufgesteckten Rolle so befestigt, dass sie sich mit Leichtigkeit im Kreise herumschwingen lässt, ohne sich um die Stange zu wickeln. Das untere Ende der Stange ist zugespitzt.

Um die Butter mittelst dieser Instrumente zu prüfen, füllt man, wie bereits bemerkt, durch Einstechen das Maass etwas über die Marke. Es gelingt dieses besonders bei dünnen Butterstücken, ohne dass man Luft hineinbringt, dadurch, dass man die Röhre in die auf dem Teller befindliche Butter senkrecht einsticht, bis der Rand der Glasröhre den Teller berührt. Nun schiebt man durch den Propfen, nachdem man die Röhre zurückgezogen hat, die Butter etwas über den Rand der Röhre vor und sticht auf gleiche Weise ein zweites Stück der Butter heraus, und wiederholt die Operation, bis die Röhre hinlänglich angefüllt ist. Dann schliesst man die Mündung mit dem Finger, drückt mit dem Korke gegen die Butter, so dass sie sich vollständig vereinigt, entfernt den Finger, schiebt den Kork genau auf die Marke und streicht das vorstehende Ende der Butter ab. Man setzt das Buttermaass auf den offenen Rand der graduirten Röhre, schiebt die Butter durch den Propfen in diese, und streicht dasjenige, was noch am Pfropfen hängen geblieben ist, am Rande der Röhre genau ab. Diese wird nun bis zur Marke mit reinem, wasserfreiem Aether gefüllt (diesen stellt man sich dar, indem man in 200 Grm. reinen käuflichen Aethers 30 Grm. trockene, frisch ausgeglühte Potasche wirft, umschüttelt und den nach einiger Zeit geklärten Aether in ein reines, trockenes Glas abgiesst, in welchem er sorgfältig aufbewahrt wird), und durch Schütteln die Butter in diesem gelöst, während das offene Ende der Röhre durch Aufdrücken des Fingers luftdicht verschlossen bleibt. Es löst sich in Zeit von einer halben Minute alles Fett im Aether, während die Unreinigkeiten, Buttermilch, Wasser, sonstige Zusätze in diesem als trübe Flocken oder Tropfen herumschwimmen.

Stellt man die Röhre ruhig hin, so setzen sich alle diese Unreinigkeiten nach ungefähr 24 Stunden vollkommen zu Boden und bilden eine Schicht, deren Dicke an der Theilung abgelesen werden kann. Jeder Grad entspricht, wie man sich durch auf anderem Wege angestellte Versuche überzeugt, ziemlich genau 10 % der Verunreinigungen, seien diese nun Wasser oder andere Substanzen. Da man noch ganz gut halbe Grade ablesen kann, so lässt sich also der Buttergehalt auf diese Weise bis zu 5 %, ja noch genauer bestimmen.

Mittlere Buttersorten setzen eine Schicht von 2 Graden ab; sie enthalten demnach 80 % Butter und 20 % Verunreinigungen; bei schlechten Sorten, welche noch als verkäuflich angenommen wurden, durfte diese Schicht nicht mehr als $2^1/_2$ Grad (75 % Butter, 25 % Verunreinigungen) betragen; dagegen wurden auch solche untersucht, bei denen die Verunreinigungen bis zu 3 und $3^1/_2$ Grad (70 — 65 % Butter, 30 — 35 % Verunreinigungen) stiegen; ja eine Sorte zeigte sogar 4 Grad, also nur 60 % Butter an.

Um das längere Stehenlassen zu umgehen, welches die Anwendung dieser Probe besonders für den polizeilichen Gebrauch sehr beschränken, wo nicht unausführbar machen würde, bedient man sich mit dem besten Erfolge der Anwendung der Centrifugalkraft. Da die Abscheidung der Verunreinigungen auf der Verschiedenheit des specifischen Gewichtes der ätherischen Butterauflösung und der Verunreinigungen beruht, diese Verschiedenheit aber durch Anwendung der Centrifugalkraft leicht um das Zehnfache vergrössert werden kann, so lässt sich hierdurch die Abscheidung in kürzester Frist eben so vollständig bewerkstelligen, als durch längeres Hinstellen.

Zu diesem Ende schliesst man die Röhre durch einen Kork und bringt dieselbe in die oben beschriebene Blechbüchse. Man geht an einen freien Platz, stellt die Spitze der Stange etwas in den Boden und schwingt die Stange so, dass die Blechbüchse einen horizontalen Kreis um die Stange beschreibt. Man beschleunigt die Bewegung derart, dass die Umdrehung in einer halben Secunde, d. h. so schnell als möglich bewerkstelligt ist. Nach etwa 60 bis 80 Umdrehungen lässt man die Büchse allmählich zur Ruhe kommen, zieht die Glasröhre heraus und liest das erhaltene Resultat ab. Man wiederholt nun diese Operation nochmals, und beobachtet, ob die beiden Resultate übereinstimmen. Sollte dies nicht der Fall sein (was übrigens sehr selten vorkommen dürfte), so wiederholt man die Rotation nochmals. Die erhaltenen Resultate werden nun sicher übereinstimmen, und sobald dies der Fall ist, kann man überzeugt sein, dass die Abscheidung vollständig erfolgt ist, und das Resultat als genau ansehen. Man giesst den Aether ab und unterwirft den Rückstand, wenn nöthig, noch anderen chemischen Prüfungen, z. B. auf Stärkemehl u. s. w.

G. H. Hoorn giebt zur Untersuchung der Butter eine Methode an,

beruhend auf dem Lösen des Fettes in Petroleumäther (von 0,69 spec. Gewicht bei 15° C. und einem Siedepunkte von 80 — 110°). Er benutzt ein 12 — 15° cm langes und 1,5 cm weites Glasrohr; an dieses ist ein kleineres Rohr von 0,5 — 0,6 cm Weite und 8 — 9 cm Länge angeschmolzen, welch letzteres in Zehntelkubikcentimeter getheilt ist. Man wägt in das Rohr 10 Grm. Butter ab, schmilzt in warmem Wasser und schüttelt mit 30 cm Petroleumäther. Nach 30 — 40 Minuten ruhigem Stehen hat sich die Fettlösung vollständig abgesetzt und in dem engen Röhrchen befinden sich die übrigen Bestandtheile der Butter. Man giesst den Petroleumäther ab, schüttelt mit einer frischen Menge und lässt 2 — 3 Stunden stehen. Man rechnet

0,1 C. C. = 0,1 Grm.,

und erhält auf diese Weise aus der Zahl der Cubikcentimeter die Procente der fremden Bestandtheile direct angegeben. Gute Butter soll 10 — 14 %, schlecht bereitete bis 20 %, absichtlich verfälschte noch viel mehr enthalten.

Die wässerige Lösung kann nach nochmaligem Waschen mit Aether auf die Qualität der Unreinigkeiten untersucht werden.

Um über die Beschaffenheit des Butterfettes Aufschluss zu erhalten, verdampft man den Petroleumäther vollständig, löst 1 Grm. Rückstand in 7 cm Petroleumäther und lässt die Lösung in einem geschlossenen Fläschchen eine Stunde in Wasser von 10 — 15° stehen. Die Verhältnisse sind hier so gewählt, dass das normale Butterfett gelöst bleibt, während andere Fette, wie Kalbsfett, Talg, Schweineschmalz sich abscheiden, wenn mehr als 10 % davon vorhanden sind.

Die Substanzen, die man in verfälschter Butter bis jetzt gefunden hat, lassen sich in folgende Gruppen bringen:

1) Wasser. Borax, Wasserglas und Alaun sollen dazu dienen, dass das Wasser leichter zurückgehalten werde;

2) pulverige Mineralsubstanzen: Thon, Gyps, Kreide, Schwerspath;

3) pulverige organische Substanzen: Stärkemehl, Mehl, zerriebene Kartoffeln, Quarkkäse;

4) färbende Materien: Orleans, Saffran, Curcuma, Victoriagelb;

5) andere Fette.

Borax und Alaun werden gefunden, wenn das Fett in Aether gelöst und bei Seite gebracht worden, in der Schichte die nicht in Aether aufgenommen worden, durch Versetzen derselben mit destillirtem Wasser, Filtriren, Abdampfen des Filtrates und Reagiren auf Alaunerde, Schwefelsäure, Borsäure (siehe Cap. III.).

Nach *Artus* wird die Butter auch mit Wasserglas gefälscht. Man bereitet mit kochendem Wasser eine Gallerte und mischt diese der Butter bei. Diese Verfälschung ist leicht zu ermitteln. Man zieht das Fett mit Aether aus, erhitzt den Rückstand mit Salzsäure, glüht, behandelt nach dem Erkalten die Masse von Neuem mit Salzsäure, um die Alkalien in

Lösung zu bringen. Die Kieselsäure bleibt zurück und kann für sich weiter geprüft werden.

Die pulverigen Mineralsubstanzen werden sich leicht am Boden der wässerigen Schichte absetzen, die sich unter der Aetherschichte befinden, und können nach ihrem physikalichen Verhalten erkannt und nach Cap. III. näher geprüft werden.

Die pulverigen organischen Stoffe werden beim Verdünnen der wässerigen, unter dem Aether befindlichen Schichte darin suspendirt erscheinen. Mehl, Kartoffelmehl, Stärkemehl lassen sich durch ihre Reaction auf Iodlösung, sowie durch das Mikroskop erkennen. Hat man sich von ihrer Abwesenheit überzeugt, so versetzt man die Flüssigkeit mit etwas Aetznatron, worin sich der Käsestoff zu einer nicht ganz klaren, klebenden Flüssigkeit löst, aus der er durch Säure wieder ausgeschieden werden kann. Eindampfen der Flüssigkeit worin das Caseïn suspendirt und Verbrennen des Rückstandes wird das letztere durch den unangenehmen Horngeruch erkennen lassen. Der Gewichtsunterschied, den der getrocknete Rückstand und der Glührückstand zeigen, giebt das Gewicht des Käsestoffs.

Die färbenden Substanzen lassen sich durch Schütteln der Butter mit heissem Wasser oder mit schwachem Weingeist an diese Flüssigkeiten übertragen.

Curcuma erkennt man an dem Dunklerwerden der Farbe durch Zusatz einiger Tropfen eines Alkalis. Der Orleansfarbstoff (welcher eine ziemlich bedenkliche färbende Substanz sein möchte, da bei Bereitung der Paste sehr unreinlich zu Werke gegangen werden soll) wird in Weingeist aufgenommen nach dem Abdampfen ein gelbrothes Extract lassen, das durch einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure blau wird.

Es soll ebenfalls nach Untersuchungen von Prof. *Piccard* in neuester Zeit Victoriagelb, das heisst Dinitrokressol, auch Saffran-Surrogat genannt, zum Färben der Butter und des Käses verwendet werden. Die Eigenschaften dieses Farbstoffs sind schon früher Cap. XVIII, S. 478, angegeben worden.

Fette oder Schmalzarten. Schweineschmalz und das Oleo-Margarin sind diejenigen Substanzen, mit welchen die Butter am gewöhnlichsten gefälscht wird. Das letztere wird jetzt fabrikmässig dargestellt und zur Erzeugung der Kunstbutter verwendet. Man erhält das Oleo-Margarin aus dem Nierenfette der Ochsen und Kühe, indem das letztere mit Wasser und geringen Mengen von Potasche und Schafmagen auf 45° C. erwärmt wird. Unter Umrühren lässt man jetzt das Fett auf ca. 20° C. erkalten und presst den flüssigen Antheil, das Oleo-Margarin, welcher ungefähr 60 % beträgt, von dem erstarrten Stearin und Palmitin ab. Das Oleo-Margarin wird dann mit $^1/_4$ seines Gewichtes frischer Milch und eben soviel Wasser, welches die löslichsten Stoffe von 0,004 Gewichtstheile Kuheuter enthält, in einem Butterfasse zu Rahm zerrührt, aus

dem durch weiteres Rühren sich die Kunstbutter abscheidet, welche dann wie gewöhnliche Butter weiter behandelt und durch Orleans gefärbt wird.

Man hat auf die physikalischen Eigenschaften des Butterfettes, wie Löslichkeit in Alkohol, Aether, Petroleumäther, den Schmelzpunkt desselben, der durchschnittlich bei 34° C. liegt, viele Methoden der Unterscheidung zu gründen gesucht, alle aber scheiterten an dem Umstande, dass durch Mischen von verschiedenen Fetten Producte hergestellt werden können, die in Betreff der beregten Eigenschaften sich von der reinen Butter nicht unterscheiden. Auf der anderen Seite wird reine Butter öfter als mit Talg gefälscht angesehen, weil ihr Aussehen und Geruch darauf hindeutet. Jede Butter aber, welche längere Zeit an der Luft steht, nimmt im hohen Grade den Talggeruch an und wird auch wie dieser blendend weiss.

Zur Nachweisung der fremden Fette in der Butter, und hauptsächlich kommt hier nur das Schweineschmalz und das Oleo-Margarin in Betracht, sowie zur Unterscheidung der echten Butter von der Kunstbutter hat *Hehner* ein Verfahren angegeben, welches nach ihm darauf beruht, dass die Menge der flüchtigen und in Wasser löslichen Fettsäuren des Butterfettes nahezu constant ist, in nicht zu weiten Grenzen schwankt, und nahezu unabhängig ist von der Varietät der die Milch liefernden Kühe. Dabei ist das Alter der zu untersuchenden Butter, ob solche ranzig oder talgig geworden ist, ganz ohne Einfluss auf das Resultat der Untersuchung. Die Fette, mit Ausnahme der Butter, bestehen aus Tristearin, Tripalmitin und Trioleïn mit respective 95,73, 95,28 und 95,70 % Fettsäuren. Bei der Verseifung der Fette mit Kali und nachherigem Zersetzen der Seife mit Salzsäure oder Schwefelsäure müssen dieselben eine Fettsäuremenge liefern, die zwischen 95,28 und 95,73 % liegen muss und kann man im Mittel diesen Procentgehalt zu 95,5 annehmen. Ausser der in Wasser unlöslichen Stearinsäure, der Palmitinsäure und der Oleïnsäure enthält das Butterfett aber noch flüchtige und in Wasser lösliche Fettsäuren: unter anderem Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure etc. etc., welche im Verhältniss ihrer Menge das Quantum der unlöslichen Fettsäuren in der Butter verringern müssen.

Nach *Hehner* liefert nun das reine Butterfett bei der Verseifung und Zersetzung der erhaltenen Seife ein Quantum unlöslicher Fettsäuren, welches zwischen 86,5 und 87,5 bis 88 % liegt, und gestützt auf die letztere höchste Zahl sieht er eine Butter als mit anderem Fette gefälscht an, wenn der Fettsäuregehalt derselben diesen Procentsatz übersteigt und er legt in diesem Falle zur Berechnung des Quantums fremden Fettes die Zahl 87,5 zu Grunde. Danach enthält eine Butter, welche 91 % unlösliche Fettsäuren liefert, 43,7 % fremdes Fett, denn $95,5 - 87,5 = 8$ und $91 - 87,5 = 3,5$. Daher $8 : 3,5 = 100 : x$; $x = 43,7$. Zur Berechnung der Menge des fremden Fettes zieht man daher von der gefundenen

Procentzahl der unlöslichen und nicht flüchtigen Fettsäuren 87,5 ab, multiplicirt mit 100 und dividirt durch 8.

Nach Untersuchungen von *Bell*, *Fleischmann*, *Vieth*, *Kretzschmar* ergiebt sich, dass die von *Hehner* angegebene Zahl 87,5 für die in Wasser unlöslichen Fettsäuren in vielen Fällen zutrifft, dass aber auch dieselbe bei anderen unverfälschten Buttersorten beträchtlich höher ausfällt und dass daher die *Hehner*'sche Grenzzahl 88 zu niedrig gegriffen ist. Nach *Bell* schwankte dieselbe bei 50 Butterproben von 85,5 bis 89,8. *Fleischmann* und *Vieth* fanden sogar für ein und dieselbe Butterprobe das eine Mal 90,27 % und das andere Mal 88,31 % Fettsäuren, jenachdem zum Auswaschen derselben verschiedene Mengen kochendes Wasser verwendet wurden. Nach den beiden Analylitikern folgt, dass das Mengenverhältniss der in Wasser zwar löslichen aber ungleich löslichen Fettsäuren des Butterfettes ein verschiedenes ist, und dass zum Auswaschen der unlöslichen Fettsäuren je nach der Buttersorte ein verschiedenes Quantum von kochendem Wasser erforderlich ist, welches im Durchschnitte mehr wie 0,75 Liter auf 3 Grm. Butter beträgt, ein Verhältniss, wie es *Hehner* vorschreibt.

Auch *Kretzschmar* fand in unverfälschter Butter die Menge der in Wasser unlöslichen Fettsäuren bis zu 89,5 % und betrachtet danach erst dann eine Butter als gefälscht, wenn der Gehalt der unlöslichen Fettsäuren 90 % übersteigt. Aber selbst diesen Procentsatz als Grenzwerth angenommen, so gestattet die *Hehner*'sche Probe immer noch eine Verfälschung der Butter nachzuweisen, vor allen Dingen aber zu constatiren, ob reine Butter oder Kunstbutter vorliegt, welche letztere in vielen Fällen dem äusseren Ansehen und dem Geschmacke nach sich von der ersteren nicht unterscheiden lässt, aber bei der *Hehner*'schen Probe 95,5 % unlösliche Säuren liefert.

In allen Fällen ist es zweckmässig den Schmelzpunkt und das spec. Gewicht der fraglichen Butter zu bestimmen, um dadurch ebenfalls noch Anhaltepunkte zur Beurtheilung zu bekommen. Der Schmelzpunkt der reinen Butter liegt zwischen 33 und 36° C., derjenige der Kunstbutter zwischen 22 und 31° C. Das spec. Gewicht der reinen Butter liegt zwischen 0,910 und 0,913 bei 37,8° C., alle anderen Fette haben ein spec. Gew. von höchstens 0,9045.

Bei der Methode von *Hehner* wird nun folgendermaassen verfahren. Um zunächst das Butterfett rein zu erhalten, wird die Butter im Wasserbade geschmolzen, was am besten in einem engen, hohen Becherglase geschieht. Nachdem sich die Verunreinigungen, Wasser, Kochsalz, Caseïn, welche gewöhnlich 15 % betragen, abgeschieden haben, wird die oben schwimmende, geschmolzene Butter durch ein trocknes Filter, welches in einem Heisswasser-Trichter liegt, filtrirt. Statt dessen kann auch ein gewöhnlicher Trichter benutzt werden, der dann sammt untergestelltem Becherglase mit der geschmolzenen Butter in einen Trocken-

kasten gestellt wird. Von der so gereinigten Butter werden 3 bis 4 Grm. in eine ca. 10 cm weite Schale gebracht, 50 C.C. Alkohol und 1 bis 2 Grm. reines Aetzkali zugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade mässig erwärmt, wodurch sich die Butter in dem Alkohol klar löst und sich der Geruch nach Buttersäureäther bemerklich macht. Man erwärmt ungefähr 5 Minuten lang und setzt dann tropfenweise Wasser zu, wodurch keine Trübung von ausgeschiedenem, unverseiftem Fette entstehen darf, in welchem Falle weiter erwärmt werden muss, bis diese Trübung nicht mehr eintritt, sondern bei mehr Wasserzusatz Alles zu einer klaren Flüssigkeit gelöst wird, ein Zeichen, dass die Verseifung vollständig ist. Erwärmt man ein für allemal 15 Minuten lang, wenn nöthig unter erneutem Zusatze von Alkohol, so ist man stets sicher, dass die Verseifung vollendet ist. Man kann die Verseifung auch in einem Kölbchen vornehmen unter Erwärmen der Mischung bis zum Kochen an einem Rückflusskühler, man kommt dann mit 25 bis 30 C.C. Alkohol aus und kann die übrigen C.C. Alkohol zum Ausspülen des Kölbchens benutzen. Die erhaltene klare Seifenlösung wird durch Abdampfen von dem Alkohol befreit, der Rückstand in 100 bis 150 C.C. Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Die abgeschiedenen Fettsäuren treten als käsige Masse an die Oberfläche der sauren Flüssigkeit, die so lange erwärmt wird, bis sie fast klar geworden ist und die Fettsäuren ebenfalls zu einem klaren Oele geschmolzen sind. Ein im Wasserbade getrocknetes und gewogenes Filter von starkem Filtrirpapier, welches Wasser nur tropfenweise durchlässt, wird befeuchtet und halb mit Wasser gefüllt und hierauf die saure Flüssigkeit sammt den geschmolzenen Fettsäuren aufgegossen und Schale und Glasstab mit kochendem Wasser nachgewaschen. Man wäscht hierauf die Fettsäuren auf dem Filter so lange mit kochendem Wasser, wobei das Filter nie mehr als zu $^2/_3$ gefüllt ist, bis das ablaufende Wasser auf empfindliche Lacmustinktur keine Reaction mehr ausübt. Nachdem dann sämmtliches Wasser abgelaufen ist, wird der Trichter in kaltes Wasser getaucht und nach dem Erstarren der Fettsäuren das Filter in ein gewogenes Becherglas gebracht und im Wasserbade bis zum constanten Gewichte getrocknet, was gewöhnlich 2 Stunden erfordert. Da bei 100 bis 110° C. die Fettsäuren sich oxydiren, wodurch das Gewicht zu gross ausfallen würde, so ist es gut die Temperatur nicht über 90° C. gehen zu lassen. Wenn das Filtrirpapier gut ist, so hat man nicht zu fürchten, dass Fettsäuren mit durch das Filter gehen, das Filtrat ist vielmehr stets klar und lässt selbst unter dem Mikroskope keine Fettkügelchen erkennen.

Eben so gute Resultate erhält man, wenn die von dem Alkohol befreite Seife in dem Kölbchen mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren mit Aether ausgeschüttelt werden. Zum Auswaschen der in Wasser löslichen Säuren dient dann zweckmässig der Apparat (Fig. 87, S. 628). Derselbe besteht aus einem U-rohre, welches in der

Verengung *b* ein dünnes Ansatzrohr enthält und bei *c* ein weiteres Rohr zur Aufnahme der Röhre *d*, welche in dem Korke drehbar ist und eine beliebige Neigung annehmen kann. Der Theil *a* ist erweitert und fasst 50 bis 75 C. C. Beim Gebrauche wird *b* mit Gummischlauch und Quetschhahn geschlossen und der Apparat bis über *c b* mit Wasser gefüllt. Dann bringt man die ätherische Fettlösung sammt der wässerigen Flüssigkeit nach *a*, dreht *d* so weit, dass die Aetherlösung über *b* steht, das übrige Wasser aus *d* aber abfliesst und lässt nun einen continuirlichen Strahl heisses Wasser nach *a* fliessen. Während der Aether verdampft, werden die auf dem Wasser schwimmenden Fettsäuren vollständig ausgewaschen. Nachdem dieses geschehen, werden letztere wieder in Aether aufgenommen, *d* so weit gedreht bis der Wasserspiegel eben unter *b* sinkt und nun die Aetherlösung aus *b* in eine Schale abgelassen und verdampft. Einige Cubikcentimeter Aether, die zum Nachspülen gebraucht werden, kommen ebenfalls in die Schale zum Verdampfen. Etwaige Tröpfchen Wasser, die nach dem Verdampfen des Aethers beim Butterfette zurückbleiben, werden durch Zusatz kleiner Mengen Alkohol und Erwärmen auf dem Wasserbade sehr leicht verflüchtigt. Der Apparat gestattet ein rasches und leichtes Arbeiten und liefert Resultate, die mit denen des *Hehner*'schen Verfahrens ganz übereinstimmen.

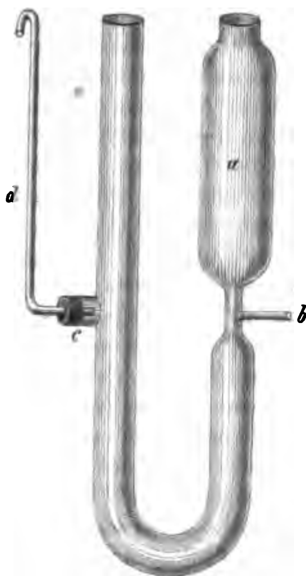


Fig. 87.

Aus den Versuchen von *Hehner* geht hervor, dass die Butter eine grössere Menge von fetten Säuren mit kleinerem Moleculargewicht enthält als man bisher angenommen hat und es folgt daraus, dass Butter mehr Moleküle von Säuren enthalten muss, als ein gleiches Gewicht irgend eines anderen Fettes, dass dieselbe demnach auch zur Verseifung ein grösseres Quantum von Kali (K H O) bedarf, als die übrigen Fette. Während von *Heinz* und *Dupré* vorgeschlagen worden ist, die nach der *Hehner*'schen Methode erhaltenen, in Wasser löslichen Säuren mit Kali zu titriren, benutzt *Köttstorfer* die Gesammtmengen des zur Verseifung der verschiedenen Fette nöthigen Kalis zur Unterscheidung der Butter von anderen Fetten oder deren Mischungen mit reiner Butter und bestimmt aus der Differenz der erhaltenen Kalimengen den Procentgehalt der fremden Fette. Zur Berechnung legt *Köttstorfer* die Milligramm Kalihydrat K H O zu Grunde, durch welche 1 Grm. Fett verseift wird. Er hat ge-

funden, dass 1 Grm. der verschiedenen, reinen Butterfette zur vollständigen Verseifung zwischen 221,5 und 232,4 mg KHO gebrauchen. 1 Grm. Schweineschmalz brauchte zur Verseifung 195,4 bis 195,8 mg KHO; 1 Grm. Kunstbutter von *Sary* aus Wien 195,8 mg KHO und 1 Theil Rindstalg 196,7 mg Kali. Da Schweineschmalz und Oleo Morgarin oder Kunstbutter am gewöhnlichsten zum Versatze der Butter dienen, so darf die Zahl 195,5 bei der Berechnung des Verfälschungsgrades zu Grunde gelegt werden. Da für reine Buttersorten die Zahlen 221,5 und 232,4 gefunden wurden, so wird man eine Butter, von der 1 Grm. 221,5 mg oder mehr KHO zur Verseifung gebraucht, als unverfälscht ansprechen dürfen, eine solche jedoch, welche weniger Kali braucht, als verfälscht ansehen müssen. Zur Berechnung der Verfälschung nimmt *Kottstörfer* die Zahl 227 an. Sind dann x die Procente der beigemengten Fette und n die Milligramm Kali, welche zur Verseifung nöthig sind, so hat man $(227 - 195,5) : (227 - n) = 100 : x$ u. $x = (227 - n) . 3,17$. Die Ausführung der Probe geschieht auf folgende Weise, wobei eine titrirte $^1/_2$ Normalsalzsäure und eine Lösung von Kali in 90 procentigem Alkohol von ungefähr demselben Titre zur Anwendung kommt. Da der Titre der Kalilösung sich beim Erwärmen durch Oxydation um ein Geringes verändert, so ist es zweckmässig vor der Probe 25 C.C. desselben 15 Minuten lang auf dem Wasserbade zu erwärmen und dann mit der Salzsäure den Werth der Kalilösung festzustellen. Die Differenz beträgt meistens $^1/_{10}$ C.C. $^1/_2$ Normalsalzsäure für die erwärmte und nicht erwärmte Kalilösung. 1 bis 2 Grm. geschmolzenes und gereinigtes Butterfett werden in einem Becherglase mit 25 C.C. titrirter alkoholischer Kalilösung auf dem Wasserbade unter Umrühren bis zur Lösung erwärmt, und hierauf das Ganze 15 Minuten lang unter Bedecken des Becherglases mit einem Uhrglase bis nahe zum Kochen erhitzt. Nach vollendeter Verseifung wird 1 C.C. weingeistige Phenol-Phtaleïnlösung zugesetzt und mit der Salzsäure so weit zurücktitrirt, bis die Flüssigkeit rein gelb gefärbt ist, welche Reaction sehr scharf eintritt. Aus der Differenz der Salzsäure wird die, an die Säuren des Fettes gebundene, Kalimenge gefunden.

§ 129. **Schweineschmalz** bildet gegenwärtig einen wichtigen, aus Nordamerika stammenden Artikel im Grosshandel. Auch dies Fett ist vielfach mit Wasser innig gemengt und es sollen 10—12 % Wasser darin vorkommen, welche mittelst 2—3 % Alaun und 1 % Aetzkalk sich weit vollkommener darin verbergen lassen sollen. Durch Zergehenlassen und Wiedererkaltenlassen werden diese Körper eine untere Schicht bilden, in welcher dieselben leicht nachgewiesen und ihrer Menge nach bestimmt werden können.

§ 130. Die **Cacaobutter** soll in neuerer Zeit vielfach mit anderen Fetten versetzt im Handel vorkommen. Nach *Björklund* soll man 4 Grm. der verdächtigen Waare mit 8 Grm. Aether in einem Reagenscylinder mengen, letztern mit Kork verschliessen und bei 18° C. schütteln. Ist

Wachs vorhanden, so bleibt die Mischung stark trüb auch beim Erwärmen. Ist sie aber klar, so stellt man sie, nachdem sie die Temperatur von 18° C. angenommen, in Wasser oder eine Kältemischung von 0° und beobachtet die Zeit die verläuft bis die Mischung sich wieder trübt. Es sollen dazu mehr als 8 Minuten verlaufen.

Ein Gemisch von Cacaobutter

mit 5 Rindstalg trübte sich nach	8 Minuten und schmolz wieder bei	22° C.
- 10 - - - -	7 - - - - -	25°
- 15 - - - -	5 - - - - -	27½°
- 20 - - - -	4 - - - - -	28½°
Reine Cacaobutter - - -	10-15 - - - - -	19-20°.

Für sehr zuverlässig möchte dies Verfahren nicht zu halten sein.

Die Verfälschungen von vegetabilischen oder animalischen Schmier- und Maschinenölen mit Mineral- und Kohlenölen, welche nicht selten zu finden ist, lässt sich meistens leicht entdecken, indem letztere durch ihren eigenthümlichen Geruch und bläuliche Farbe, so wie durch ihre Nichtverseifbarkeit von den eigentlichen Schmierölen (Olivenöl, Rüböl etc.) sich ziemlich schnell erkennen lassen. Es soll nun neuerdings aus Schottland ein besonders präparirtes Kohlenöl zur Verfälschung des Olivenöls eingeführt werden, welches ohne eigenthümlichen Geruch, Geschmack und Farbe sein soll, und mit dem Olivenöle auch ungefähr dieselbe Dichte haben soll. Es ist dieses auf folgende Weise nachzuweisen. Man verseift das zu untersuchende Oel mit Aetznatron, am besten unter Zusatz von Alkohol, wie es Seite 595 bei Steinöl beschrieben ist, dampft die erhaltene Seife im Wasserbade ein und behandelt den Rückstand mit Aether oder Petroleumäther. Die Seife von reinem Oel ist unlöslich, während das Kohlenöl sich in den bezeichneten Lösungsmitteln auflöst. Die Lösung wird in einen graduirten Cylinder gebracht, dieser in ein Gefäss mit heissem Wasser gestellt, wodurch der Aether abgedampft wird. Im Cylinder deutet uns ein Rückstand die Verfälschung mit Kohlenöl an. Es darf jedoch nicht ausser Acht gelassen werden, dass sehr gute und schöne Schmier- und Maschinenöle mittelst Mineralölen, besonders paraffinreichen Braunkohlentheerölen bereitet werden, und dass also Gemische von solchen Mineralölen mit vegetabilischen oder animalischen nicht immer als Verfälschungen angesehen werden dürfen. Zur Bestimmung des fetten Oeles kann man nach der Methode von *Köttstorfer* (siehe Butter, Seite 628) verfahren, indem man das Schmieröl mit titrirter alkoholischer Kalilösung verseift, die Seife in Wasser löst, die Lösung von dem Mineralöle trennt und nun mit titrirter Salzsäure, wie angegeben, zurückmisst. Es setzt diese Probe voraus, dass die Mineralöle selbst frei von sauren Verbindungen sind, in welchem Falle sie vorher mit Wasser zu waschen sind, welches die sauren Körper fortnimmt. Nach *Köttstörfer* gebraucht 1 Grm. Olivenöl 191,8 mg Kali (KHO), 1 Grm. Rüböl 178,7 mg Kali zum Verseifen.

XXIV. Capitel.

Flüchtige Oele, Balsame und aromatische Wasser.

---

§ 131. Unter den betrügerischen Beimengungen, die bei ätherischen Oelen vorkommen, sind an fremden Substanzen zu nennen hauptsächlich: Alkohol, fette Oele und harzige Materien. Es kommen aber ausser diesen beigemengt vor: andere ätherische Oele, wie die wohlfeilern, Terpentinöl, Rosmarinöl und andere.

Betrachten wir zuerst das Verhalten, das die ätherischen Oele im Allgemeinen zeigen, um nachher zu besonderen Fällen überzugehen.

1) Alkohol, wenn er in etwas grösserer Menge beigemengt ist, lässt sich erkennen durch Schütteln des Oeles mit Wasser in einer graduirten Glasröhre; nach einiger Ruhe wird sich das Volum des Oeles vermindert, das des Wassers durch Alkoholaufnahme vermehrt haben.

Borsarelli schlägt vor, in ein graduirtes Glasröhrchen, zu zwei Drittheilen mit dem Oele gefüllt, nach und nach kleine Stückchen trocknen Chlorcalciums zu werfen, zu verschliessen und 4—5 Minuten unter mehrmaligem Schütteln ins Wasserbad zu bringen. Das Chlorcalcium löst sich im Alkohol auf, und entsprechend dem Alkoholgehalte vermindert sich die Oelschichte. Ist nur wenig Alkohol vorhanden, so wird das Chlorcalcium feucht und klebrig. Ist gar keiner in dem Oele enthalten, so bleibt das Chlorcalcium ganz unverändert.

Bernoulli empfiehlt anstatt des Chlorcalciums das essigsaure Kali, das, in gleicher Weise angewendet, sich in Alkohol löst, in reinem ätherischem Oele unverändert bleibt.

Man hat auch, z. B. im Bergamotteöle, den Alkohol durch Schütteln mit Olivenöl entdeckt, der Alkohol scheidet sich ab und das ätherische Oel wird von fetten Oelen aufgenommen; die Mischung mit reinem ätherischem Oele geschieht leichter und vollständig.

Reedwood empfiehlt zur Entdeckung des Alkohols im Bittermandelöle Zusatz des doppelten Volums Salpetersäure von wenigstens 1,42 spec. Gewicht zu einer kleinen Probe des Oels. Ist es rein, so findet Anfangs keine Reaction der Säure auf das obenauf schwimmende Oel statt, nach 2—3 Tagen aber verwandelt es sich in krystallisirte, gelblich gefärbte Benzoësäure. Enthält es 8% Alkohol, so tritt sogleich Entwicklung salpetriger Dämpfe ein. Bei Anwendung einer Säure von 1,5 spec. Gew. erfolgt diese Erscheinung auch bei nur 3% Alkoholgehalt.

Oberdörffer entdeckt den Alkoholgehalt ätherischer Oele an der Eigenschaft eines solchen Gemisches, durch Sauerstoffzutritt Essigsäure zu bilden. Der Apparat, dessen er sich bedient, ist das Glühlämpchen.

Er giesst 2 — 3 Drachmen des zu prüfenden Oels auf einen flachen Teller und stellt in die Mitte ein gläsernes Tischchen (den Hals eines Arzneiglases), darauf ein Uhrglas mit 5 — 10 Gran Platinmohr. Ueber das Ganze stülpt er eine Glasglocke. Ein Streifen Lacmuspapier, über das Uhrgläschen gelegt, wird im Falle eines Alkoholgehaltes bald roth und die Essigdämpfe sind auch durch den Geruch erkennbar.

Böttger benutzt die Eigenschaft des wasserfreien, concentrirten Glycerins ätherische Oele ungelöst zu lassen, Alkohol dagegen mit Leichtigkeit aufzunehmen. Er schüttelt in einem Messcylinder das Oel mit dem gleichen Volumen reinen Glycerins von 1,25 spec. Gew., und erkennt an der Volumzunahme des Glycerins die Menge des zugesetzten Alkohols.

Nach *Frederking* eignet sich dies Verfahren auch zur Prüfung des Aethyläthers und Essigäthers auf einen Gehalt an Alkohol. (Siehe auch Capitel XXIX, Alkohol.)

2) Seifenspiritus lässt sich am starken Schäumen beim Schütteln des Oeles erkennen. Durch Zusatz einer Säure wird ein (zuweilen festes) Fett ausgeschieden. Die unter dem Oele befindliche Flüssigkeit enthält ausser der zugesetzten Säure ein Alkali.

3) Fette Oele machen die ätherischen Oele etwas dickflüssig, beim Schütteln bleiben leicht Luftblasen an der Oberfläche der so verfälschten Oele hängen. Ein ätherisches Oel, mit der 8fachen Menge Alkohol von 0,823 (40° Baumé) gemischt, löst sich ganz auf, ein Zusatz fetten Oels (mit Ausnahme von Ricinusöl, das in Alkohol löslich ist) giebt sich durch Ausscheidung zu erkennen.

Ricinusöl soll sich nach *Draper* auch dadurch erkennen lassen, dass man das verdächtige ätherische Oel auf einem Uhrglase bis zum Verschwinden des Geruches verdunsten lässt und zum Rückstande einige Tropfen Salpetersäure hinzusetzt. Es soll, wenn die Reaction der Salpetersäure auf das Oel beendigt ist, durch einen Zusatz von wenig kohlensaurem Natron der charakteristische Geruch der Oenanthylsäure hervorgerufen werden. — Der Geruch der Oenanthylsäure ist vielleicht in einzelnen Fällen neben kaum vermeidlichen Spuren des ätherischen Oeles doch nicht charakteristisch genug —?

Ein mit fettem Oele versetztes ätherisches Oel giebt einen beim Erwärmen nicht wieder verschwindenden Fleck auf weissem Papier.

Rhien empfiehlt zur Prüfung der ätherischen Oele auf nicht flüchtige Beimengungen, dieselben mit Wasserdämpfen zu destilliren und das Volum des destillirten Oeles zu messen. Da die ätherischen Oele sehr wenig löslich in Wasser sind, so ist bei grösseren Quantitäten (10 — 15 C.C.) der hierherrührende Fehler verschwindend klein. Wendet man jedoch nur 1 C.C. an (bei kostbaren Substanzen, Rosenöl, Neroliöl) so muss man das rückständige Wasser einige Male mit Aether ausschütteln, und nach Verdunsten des Aethers in einem gewogenen Becherglase das Nichtflüchtige direct bestimmen.

Sind zur vollständigen Ueberdestillation des Oeles grössere Mengen Wasser nothwendig, so wird es gut sein, das überdestillirte Wasser stets wieder zurückzuschütten, wie dies ja auch bei der Darstellung der ätherischen Oele im Grossen geschieht. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen und dem nach der Destillation beobachteten Volum giebt die Menge des beigemengten Fettes an.

Schramm empfiehlt von dem zu prüfenden Oele einige Tropfen mit Spiritus zu mischen, damit einen reinen Docht zu tränken und anzuzünden. Nach dem Verbrennen des Spiritus macht sich beim Glimmen des Dochtes eine Verfälschung durch den Acroleïn- u. s. w. Geruch bemerkbar.

4) Eine harzige Beimengung bleibt ebenfalls auf dem Papier zurück und wird durch Alkohol davon leicht entfernt, ein fettes Oel nicht.

5) Die Erkennung anderer flüchtiger Oele von geringerem Preise lässt sich oft nicht ganz leicht bewerkstelligen.

Es sind zwei Reactionen in neuerer Zeit angegeben worden, mittelst deren sich die flüchtigen Oele in zwei Gruppen scheiden lassen.

Bekannt ist es, dass ein Theil derselben sauerstofffrei ist, die grössere Zahl aber Sauerstoff enthält. Ob ein Oel zu der einen oder anderen Gruppe gehört, soll sich nach *Hoppe* auf folgende Weise erkennen lassen.

Das Nitroprussidkupfer (erhalten durch Fällen eines löslichen Kupferoxydsalzes mit Nitroprussidnatrium, Sammeln und Auswaschen des Niederschlages auf einem Filter und Trocknen bei 100° C.) ganz gut getrocknet und in ganz geringer Menge — ein Körnchen von Stecknadelkopfgrösse — mit einigen Tropfen eines ätherischen Oeles in einem Reagensgläschen einige Minuten lang gekocht und dann zur Ruhe gestellt, zeigt, mit einem sauerstofffreien Oele, namentlich Terpentinöl, einen grünen oder blaugrünen Niederschlag, das darüber stehende Oel ist aber farblos oder schwach gelb gefärbt. In sauerstoffhaltigen Oelen, ohne Beimengungen sauerstofffreier, wird das Nitroprussidkupfer schwarz, grau oder braun und das darüber stehende Oel wird dunkler, und zwar dunklergelb, gelbbraun oder grünbraun.

Es verhalten sich wie Terpentinöl: Pomeranzenöl, Neroliöl, Wachholderbeeröl, Citronenöl, Sabinöl, ätherisches Senföl und Bittermandelöl. Das andere Verhalten zeigten: Kümmelöl, Fenchelöl, Lavendelöl, Krausemünz- und Pfeffermünzöl, Melissenöl, Majoranöl, Salbeyöl, Wermuthöl, Wurmsamenöl, Nelkenöl, Cajeputöl, Sassafrasöl, Cassiaöl, Rautenöl.

Nicht in die gleichen zwei Gruppen werden die flüchtigen Oele durch folgendes Reagens geschieden.

Greville Williams fand, dass einige ätherische Oele, die man auf ein Papier tropfen lässt, das vorher in Bleizuckerlösung getaucht, dann in Schwefelwasserstoffgas gehalten und darin geschwärzt wurde, nach dem Verdunsten das Papier bleichen, andere nicht.

Das Papier wurde gebleicht durch Terpentinöl, Münzeöl und Lavendelöl, nach *Overbek* auch durch Rosmarinöl. Nicht gebleicht wurde es durch Pomeranzenöl, Anisöl, Cassiaöl und nach *Overbek* auch durch Citronenöl, Sabinaöl, Bergamotteöl, Cajeputöl, Wachholderöl und Thymianöl.

Diese Eigenschaft hängt also nicht gerade mit dem Sauerstoffgehalte der Oele zusammen, es scheint hier das Ozon, mechanisch im Oele enthaltener, activer Sauerstoff, der sich in Terpentinöl durch Lichteinfluss und Schütteln mit atmosphärischer Luft bildet, im Spiele zu sein. Ob nicht das Alter, die Aufbewahrungsart, Verschiedenheit der Beleuchtung beim Versuche selbst grossen Einfluss auf das Resultat haben, sind naheliegende Fragen.

§ 132. **Specielle Fälle**, auf welche man besonders aufmerksam wurde, sind:

1) Dem Neroliöle wird zuweilen die sogenannte Essence petitgrain (aus den Kelchen und ganzen Blüthenknospen der Orangen gemacht) als viel wohlfeiler beigegeben. Dies soll sich erkennen lassen durch Eintauchen von Zucker in das Oel und Lösen desselben in Wasser, welchem das verfälschende Oel bittern Geschmack ertheilt (?).

2) Rosenöl enthält ausser den genannten Beimischungen zuweilen Wallrath. Durch Eintauchen der Originalfläschchen in Wasser von 25° Cels. wird das ätherische Oel flüssig und der Wallrath setzt sich ab; ausser diesem Mittel ist die Untersuchung, wie oben angegeben, auf Fette zu führen. Enthalten die Flacons, wie es auch oft der Fall ist, eine durchscheinende Gallerte, die nur mit reinem Rosenöle imprägnirt und bedeckt ist, so dient ebenfalls Erwärmung, wozu schon Handwärme ausreicht, zur Entdeckung des Betrugs. Ferner dient zur Fälschung des Rosenöls auch Geraniumöl. Gleiche Theile Rosenöl und englische Schwefelsäure zeigen den unveränderten Rosengeruch, Geraniumöl bekommt dadurch einen sehr starken und unangenehmen Geruch, so dass es ziemlich sicher als Zusatz des Rosenöls erkannt werden kann. Rosenholzöl, das auch zur Verfälschung des Rosenöls dient, sowohl als Geraniumöl werden durch Schwefelsäure gebräunt, reines Rosenöl bleibt farblos. Auch lassen sich letztere Oele, wenn sie dem Rosenöle zugesetzt worden, dadurch erkennen, dass das vermischte Rosenöl, wenn es in einem Uhrglase neben einem andern Glase, worauf sich ein wenig Iod befindet, auf einen Teller gestellt und das Ganze mit einer Glasglocke bedeckt wird, von dem verdunstenden Iod sehr bald braun bis schwarz gefärbt wird, während reines Rosenöl farblos bleibt.

Nach *Chardin* und *Massignon* soll das beste Mittel, um Geraniumöl im Rosenöle zu erkennen, das folgende sein. Man lässt dasselbe vollständig gefrieren und bringt es nachher wieder durch die Wärme der Hand zum Schmelzen. Ist es rein, so schmilzt es langsam, und der noch feste Theil bleibt bis zuletzt in Form von krystallinischen Blättchen. Ist

dagegen Geraniumöl hinzugesetzt, so wird das Ganze von Anfang des Schmelzens an zu einer breiigen Masse, in der sich nichts Krystallinisches unterscheiden lässt.

Ebenso sieht man bei einiger Uebung am Schmelzen, ob der Essenz Stearinsäure hinzugesetzt ist.

3) Cassiaöl wird oft mit Nelkenöl versetzt; *Ulex* prüft auf nachfolgende Weise: Echtes Cassiaöl verbreitet, in einem Uhrglase erhitzt, einen milden, süssriechenden Dampf. Bei Gegenwart von Nelkenöl ist dieser scharf und zum Husten reizend.

Mit rauchender Salpetersäure schäumt echtes Cassiaöl nicht, aber es krystallisirt, Nelkenöl macht es schäumen und es lässt ein rothbraunes Oel.

Mit sehr starker Aetzkalilauge erstarrt echtes Cassiaöl nicht, nelkenölhaltiges aber erstarrt.

Ein bis zwei Tropfen echten Cassiaöls, in Alkohol gelöst, werden bei Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung rein braun. Frisches Nelkenöl wird bei dieser Behandlung blau, altes grün, Gemenge liefern eine Farbe zwischen Braun und Grün.

4) Das Steinöl kam früher mehr als gegenwärtig mit Terpentinöl oder Kienöl versetzt vor; diese Verfälschung lässt sich nach *Saladin* erkennen durch Zusammenreiben des verdächtigen Oels mit einigen Gran Iodkalium und etwas Wasser. Enthält das Steinöl Terpentinöl, so wird das Wasser sofort gelb bis orangefarben, was bei Abwesenheit des Terpentinöls nicht eintritt. Man soll durch dieses Mittel $^1/_{30}$ Terpentinöl nachweisen können.

Wird durch eine Probe von Steinöl, das sich in einer von aussen gut abgekühlten (mit Schnee oder einem Gemische von Glaubersalz und Salzsäure umgebenen) Glasröhre befindet, ein Strom trocknen, salzsauren Gases geleitet, so scheiden sich, falls es auch nur einige Procente Terpentinöl enthält, bald, namentlich nach mehrstündigem Stillestehen in der Kälte, Krystalle von dem sogenannten künstlicher Kampher aus, die sich im reinen Steinöle nicht bilden.

(Prüfung des Steinöls [Petroleum] siehe Cap. XXV. Beleuchtungsmittel.)

Bei dem heutzutage so niederen Preise des Petroleums ist es fraglich ob überhaupt eine derartige Verfälschung noch vorkommt.

Auch im Bernsteinöle lässt sich durch dieses Mittel das Terpentinöl nachweisen.

5) Statt des Bittermandelöls wird ein Surrogat in den Handel gebracht, das Nitrobenzol, dem man den Namen Essence de Mirbane gegeben hat. Etwas verschieden ist zwar der Geruch dieses Productes von dem des Bittermandelöls, doch so wenig, dass nur Geübtere den Unterschied erkennen. Nicht nur, dass das Mirbanöl an der Stelle von

Bittermandelöl verkauft wird, es wird auch dem letztern in betrügerischer Absicht zugesetzt.

Zur sichern Erkennung dieser Fälschung kann man sich nach *Maisch* des Verhaltens des Nitrobenzols zur alkoholischen Kalilösung bedienen. Während nämlich das echte Bittermandelöl sich durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung in Benzoësäure, die an das Kali tritt, verwandelt, geht das Nitrobenzol unter demselben Einflusse in ein dunkelbraunes Harz über, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol oder Aether löslich ist, in gelben Krystallen daraus anschiesst und von seinem Entdecker *Zinin* den Namen Azoxybenzid erhalten hat.

Der Versuch wird so angestellt, dass man etwa 1 Grm. des verdächtigen Oels in 8 Grm. Alkohol auflöst, 1 Grm. Kalihydrat hinzusetzt, das Ganze so lange erhitzt, bis zwei Drittel des Alkohols verjagt sind, und dann bei Seite stellt. War das Bittermandelöl rein, so hat man nur eine braungelbe Flüssigkeit ohne alle krystallinische Ausscheidungen und mit Wasser klar mischbar. Enthielt es aber Nitrobenzol, so findet man, je nach dem Grade der Verfälschung, eine grössere oder kleinere Menge einer harten, braunen, krystallinischen Masse ausgeschieden, und die dazwischen liegende alkalische Flüssigkeit ungefärbt.

Etwas abgeändert ist das Verfahren von *Dragendorf*. Ein Natriumkügelchen in reinem Bittermandelöle bekleidet sich unter ganz schwacher Gasentwickelung mit einer weissen, flockigen Masse, bei Alkoholzusatz ist die Gasentwicklung stärker, die Flocken aber weiss. Nitrobenzol, auf gleiche Weise behandelt, zeigt fast gar keine Gasentwicklung und keine Flocken; ist nur wenig Alkohol zugegen, so entwickelt sich Gas und die Flüssigkeit wird braun, schwarz, dickflüssig. Bittermandelöl, das Nitrobenzol enthält, braucht zur Entdeckung des letztern nur mit wenig Alkohol und Natrium versetzt zu werden, um neben Gasentwicklung gelbe oder braune Flocken abzusetzen je nach der Menge des Verfälschungsmittels.

Eine weit bessere, um nicht zu sagen die einzig brauchbare Methode zur Nachweisung des Nitrobenzols im Bittermandelöle ist die Ueberführung des ersteren in Anilin und Charakterisirung desselben durch seine Farbenreactionen. (Vergl. Cap. XVIII, S. 532.) Man verfährt dazu nach *Hofmann* folgendermaassen: Granulirtes Zink wird mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, sodann die mit Weingeist verdünnte, nitrobenzolhaltige Flüssigkeit hinzugegeben, nach dem Aufhören der Gasentwickelung mit Natron übersättigt und das Anilin mit Aether ausgeschüttelt.

Jacquemin versetzt eine Zinnchlorürlösung mit so viel Natronlauge, bis der entstandene Niederschlag sich eben wieder löst, giebt zu dieser Lösung die auf Nitrobenzol zu prüfende Substanz und erwärmt kurze Zeit. War Nitrobenzol vorhanden, so entsteht jetzt bei Zusatz von einem Tropfen

Phenol und unterchlorigsaurem Natron die blaue Farbe von erythrophenylsaurem Natron.

Auch geringe Mengen von Benzol lassen sich leicht auf diese Weise erkennen. Man braucht dasselbe nur mit einigen Tropfen rauchender H_2SO_4 und HNO_3 zu nitriren und das Nitrobenzol sodann wie oben angegeben zu behandeln.

Hager hat ein einfaches Verfahren angegeben, welches bei vielen flüchtigen Oelen gute Kriterien für Beurtheilung der Identität und Reinheit liefert.

Dieses Verfahren besteht darin, in einen ca. 1,3 cm weiten Probircylinder 5 — 6 Tropfen des flüchtigen Oeles und 25 — 30 Tropfen reiner conc. Schwefelsäure zu geben und beide Flüssigkeiten durch Schütteln zu mischen. Hierbei findet entweder keine, oder eine kaum fühlbare, oder eine starke, oder eine sehr heftige Erhitzung statt, welche sich in manchen Fällen selbst bis zur Dampfentwickelung steigert. Ferner ist die Mischung nicht immer von gleicher Farbe, bald trübe, bald klar, je nach der Art des flüchtigen Oeles.

Nach dieser Mischung, und nicht eher als bis sie fast erkaltet ist, giebt man 8 — 10 C.C. 90 % Weingeist dazu und schüttelt, den Cylinder mit dem Finger verschliessend, gehörig durcheinander. Es entsteht in diesem Falle entweder eine dunkle oder helle, oder verschiedenfarbige, oder eine klare oder trübe Mischung. Das was sich im letzteren Falle in der Ruhe aus der Mischung absetzt, hat oft eine verschiedene Form oder Farbe, ist aber nicht in kaltem, etwas oder nicht oder ganz in kochend heissem Weingeiste, leicht aber in Chloroform löslich.

1) Die Mischung von Oel, Schwefelsäure und Weingeist ist klar und durchsichtig oder nur äusserst unbedeutend trübe.

a) Völlig klar bei:

Ol. Amygd. am., — Anethi, — animale foet. aeth., — Caryophyllorum, — Foenicul., — Rosar., — Saturejae, — Sinapis, — Succini rectf., Nitrobenzinum, Petroleum rectf.

b) Klare weingeistige Flüssigkeit über der Mischung aus Oel und Schwefelsäure bei:

Ol. Anisi vulg., — Anisi stell.

c) Die Mischung ist unbedeutend trübe oder fast klar bei:

Ol. Caryoph., — Cinae, — Menth. pip., — Serpylli, — Valerianae.

2) Die Mischung ist mehr oder weniger trübe oder milchig trübe bei den meisten übrigen, vorstehend nicht genannten Oelen.

3) Die pyrogenen Oele erhitzen sich nicht, wie Petroleum, Benzin, oder nur sehr wenig, wie Ol. Succini. Letzteres trifft man auch bei einigen anderen Oelen an, wie z. B. bei Ol. Menth. pip., Sinapis aeth.

Ol. Absinthii. Starke Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung rothbraun, trübe. Nach Zusatz des Wein-

geistes entsteht eine sehr dunkle, grünviolette, undurchsichtige, scheinbar trübe Flüssigkeit, welche mit einer vielfachen Menge Weingeist gemischt, eine klare grüne Lösung giebt.

Ol. Amygdalar. amar. Mit Schwefelsäure entsteht eine mässig braune oder bräunliche, vollständig klare Mischung, unter mässiger Selbsterhitzung. (Bei Gegenwart von Cloroform schwimmen in der Mischung minutiose Tröpfchen.) Auf Zusatz des Weingeistes ist die ganze Flüssigkeit klar und fast farblos.

Ol. Anethi. Erwärmung und Dampfbildung beim Schütteln mit Schwefelsäure. Mischung dunkel gelbroth, wenig trübe uud leichtflüssig. Nach Zusatz von Weingeist entsteht eine blass zim̄tbraune oder blass bräunlichrothe, klare Mischung. Wäre letztere etwas trübe, so wird sie beim Aufkochen völlig klar.

Ol. Angelicae. Erwärmung und Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkel gelbbraun oder röthlichbraun, trübe, nach Zusatz von Weingeist dunkel röthlichbraun oder dunkel rothgelb. Das Trübemachende geht nach einigen Augenblicken zu kleinen, allmählich nach dem Boden strebenden, hellen Flocken zusammen. Beim Aufkochen wird die Flüssigkeit dunkler und klar, ohne dass die Flocken sich auflösen. Letztere werden schwärzlich und sammeln sich nun schnell am Boden des Gefässes. Kocht man nicht auf, so ist nach 1 — 2 Tagen die Flüssigkeit klar und braungelb, der Bodensatz locker, flockig und sehr leicht zertheilbar.

Ol. animale aeth. Unbedeutende Erwärmung beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung gelblich, trübe. Nach Zusatz von Weingeist eine klare, gelbe bis bräunlichgelbe Flüssigkeit.

Ol. Anisi vulgaris und stellati verhalten sich gleich. Das Gemisch mit Schwefelsäure ist theils dick dunkelroth, theils klar und flüssig. Der dicke, dunkle, schwarze Theil bleibt nach Zusatz des Weingeistes und beim Schütteln damit fest am Glase hängen. Die weingeistige Flüssigkeit ist klar und kaum gefärbt. Das Ungelöste wird auch durch Kochung nicht gelöst. Nach 1 — 2 Tagen ist die dunkle ungelöste Masse gewöhnlich weiss.

Ol. Aurant. cort. und dulce verhalten sich gleich. Die Mischung mit Schwefelsäure erhitzt sich stark, ist rothbraun und trübe. Die weingeistige Mischung ist blass weisslichgelb und völlig trübe und wird auch beim Kochen nicht klar. Nach 1 — 2 Tagen ist der Bodensatz der nicht gekochten Mischung bedeutend, weisslich, zusammenhängend, flockig.

Ol. Aurant. flor. Erhitzung und Dampf beim Mischen mit Schwefelsäure. Nach dem Zusatze des Weingeistes ist das Gemisch trübe und hell kaffeebraun, ins Röthliche ziehend, nach dem Aufkochen etwas dunkler und etwas weniger trübe.

Ol. Bergamottae, ähnliches Verhalten wie bei dem vorigen. Die weingeistige Mischung ist blass graugelblich. Der Bodensatz bildet sich

bald, liegt fest an und schwimmt nach heftigem Schütteln flockig herum. Nach 1—2 Tagen ist der Bodensatz nur unbedeutend, graugelb, und lässt sich durch Schütteln schwer in der klaren gelben Flüssigkeit flockig zertheilen.

Ol. Cajeput. Erwärmung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung leichtflüssig, gelbroth, nicht sehr dunkelfarbig, etwas trübe, nach Zusatz des Weingeistes blass rosagrau, trübe, beim Aufkochen ziemlich klar werdend, oder nur wenig trübe bleibend. Stellt man bei Seite, so ist nach 1 bis 2 Tagen die Flüssigkeit klar, hell bräunlichgelb, und der Bodensatz bildet einen durchsichtigen Tropfen, während kleine, durchsichtige Tröpfchen an der Gefässwandung hängen. Beim Schütteln erscheinen die Tropfen wie Harzsubstanz.

Ol. Carvi. Erwärmung und mässige Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung leichtflüssig, dunkelgelb oder rothbraun, etwas trübe. Nach dem Zusatze des Weingeistes ist die Mischung mässig trübe, roth, beim Aufkochen klar und blass himbeerroth.

Ol. Cascarill. Erwärmung und Dämpfe beim Mischen mit der Schwefelsäure. Mischung dunkel braunroth, trübe, nach Zusatz von Weingeist dunkel bräunlichroth, trübe, eine Stunde nach dem Aufkochen dunkel bräunlichviolett oder dunkel bläulichroth.

Ol. Cassiae cinn. Starke Erhitzung beim Schütteln mit Schwefelsäure und Entwickelung von Dämpfen. Die Mischung ist dunkel schwarzbraun, sehr dickflüssig und giebt nach Zusatz von Weingeist eine milchig trübe, olivengrüne Flüssigkeit, welche durch Schütteln die erkaltete schwarze Schwefelsäuremischung nur schwierig aufnimmt. Am andern Tage findet man das ganze Gemisch zu $^2/_5$ Vol. als grauen Bodensatz, zu $^3/_5$ als klare, gelbbräunliche Flüssigkeit.

Ol. Cinae. Mässige Erwärmung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkelroth trübe. Nach dem Weingeistzusatze hell zimmtbraun, etwas trübe, beim Aufkochen fast klar werdend.

Ol. Citri cort. Verhalten wie beim Bergamottöle, nur nach 1—2 Tagen bildet der unbedeutende Bodensatz einen durch Schütteln nicht zertheilbaren, undurchsichtigen, gelblichen Tropfen, gewöhnlich umkränzt oder umgeben von einem klaren, dünnen Bodensatze in Form eines Anfluges.

Ol. Copaivae. Erwärmung und Dampf beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkel gelbroth, trübe, nach Weingeistzusatz trübe und gesättigt lilaroth. Beim Aufkochen trübe, aber dunkler und mehr himbeerroth. Nach 1—2 Tagen ein ungelöster, kleiner Tropfen am Boden, oder, wenn nicht gekocht wurde, ein weisslichgelber, in der dunkelbraunen, klaren Flüssigkeit leicht zu zertheilender Bodensatz.

Ol. Coriandri. Erwärmung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkelroth und flüssig, kaum trübe, nach dem Weingeistzusatze trübe und dunkelbraun mit einem Stiche ins Grüne. Helle

Flöckchen sondern sich ab. Beim Aufkochen wird die Mischung klar und braun, mit einigen wenigen darin herumschwimmenden, dunklen Partikeln.

Ol. Cumini. Geringe Erwärmung, jedoch etwas Dampf beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkelroth, etwas trübe. Nach dem Weingeistzusatze röthlichgelb, trübe, nach dem Aufkochen nur etwas weniger trübe.

Ol. Eucalypt. Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung rothgelb, nicht sehr dunkel, trübe, nach dem Weingeistzusatze weisslichpfirsichblüthenfarbig oder blass rosagrau und stark trübe, auch nach dem Aufkochen. Alsobald oder später scheidet sich ein harzähnlicher Tropfen von weisslichgelber Farbe ab.

Ol. Foeniculi. Erhitzung und Dampf beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkelroth, ziemlich klar. Nach dem Weingeistzusatze erfolgt eine gelbliche, vollständig klare Lösung.

Ol. Geranii. Starke Erhitzung und dichte Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkel gelbroth, trübe, nach Zusatz von Weingeist mehr oder weniger dunkelbraun, trübe. Beim Aufkochen dunkelbraun mit einem Stiche ins Rothe, jedoch trübe bleibend.

Ol. Hyssopi. Erwärmung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkel gelbroth, wenig trübe, nach Zusatz von Weingeist dunkel lilagrau oder grau, rosenfarben, trübe. Beim Aufkochen scheiden sich anfangs helle Flocken ab, die Flüssigkeit wird etwas klarer und gesättigt lila. In der Ruhe bildet sich ein geringer, feinkörniger, gelblicher Bodensatz.

Ol. Juniperi bacc. Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dünnflüssig, trübe und dunkel gelblichroth, nach dem Weingeistzusatze hell chamois oder schmutzig rosa und sehr trübe (bisweilen scheiden sich weisse Flocken ab), auch beim Aufkochen trübe. Nach einigen Stunden haben sich einige weissliche oder gelbliche Harztropfen am Boden gesammelt.

Ol. Junip. empyreum s. cadinum. Unbedeutende Erwärmung, keine Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung rothbraun trübe, nach dem Weingeistzusatze klar und braun.

Ol. Juniperi ligni. Erwärmung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung orangeroth, trübe, nach Zusatz des Weingeistes blass- oder weisslichchamois. Beim Aufkochen trübe bleibend. Nach einigen Stunden haben sich einige wenige, weisse Flocken am Boden angesammelt.

Ol. Lavand. Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung dunkel braunroth, trübe nach Zusatz von Weingeist, ziemlich dunkelbraun, mit einem Stiche ins Grünliche und trübe. Beim Aufkochen nach Zusatz von mehr Weingeist wird die Flüssigkeit klar mit darin herumschwimmenden Partikelchen.

Ol. Macidis. Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure. Mischung trübe, dunkelroth, nach Zusatz des Weingeistes röthlichbraun, etwas dunkel, trübe. Beim Kochen dunkler braun, mit einem Stich in Lila, trübe. (Die weingeistige Mischung war bei einer anderen Probe blassröthlich trübe.)

Ol. Majoranae. Erhitzung ohne Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure, gelbroth, trübe, nach dem Verdünnen mit Weingeist pfirsichblüthen, sehr trübe, fast milchig, beim Aufkochen weniger milchig, aber trübe bleibend.

Ol. Melissae ostind. Erhitzung und Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, bräunlichdunkelroth, trübe. Nach dem Verdünnen mit Weingeist mässig trübe, zimmtbraun, beim Aufkochen ziemlich klar und dunkle, schwere Tröpfchen schwimmen darin.

Ol. Menth. pip. americ. Erhitzung und Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, dunkel bräunlichroth. Nach dem Mischen mit Weingeist trübe, hell gelblichbraun oder röthlichbraun, beim Aufkochen klar, hellbraun.

Ol. Menth. pip. Germ. (?) Erhitzung ohne Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, gelblichroth, nicht sehr dunkel, trübe. Nach dem Verdünnen mit Weingeist trübe, gelblichroth, aufgekocht etwas durchsichtiger, johannisbeerroth.

Ol. ment. pip. opt. Sehr geringe Erwärmung, kein Dampf beim Vermischen mit Schwefelsäure, gelblichroth, ziemlich dunkel. Nach dem Verdünnen mit Weingeist mässig trübe, verdünnt himbeerroth, beim Aufkochen klarer werdend.

Ol. Menth. pip. angl. Verhalten wie das vorhergehende, die Mischung mit Weingeist ist aber klar und nur durch einen Stich himbeerroth gefärbt.

Ol. Menth. crisp. Starke Erhitzung ohne Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, dunkel gelbroth. Nach dem Vermischen mit Weingeist sehr trübe, chamois, beim Aufkochen so ziemlich klar oder unbedeutend trübe.

Ol. Origani cret. Erhitzung, geringe Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, gelblichroth, trübe. Nach dem Vermischen mit Weingeist kaum gelblich gefärbt und nur wenig trübe (durch kleine, darin herumschwimmende, klare Tröpfchen getrübt), beim Aufkochen klar, einige kaum gefärbte Tröpfchen bleiben ungelöst.

Ol. Petrae rectif. offic. Keine Erhitzung, keine oder nur geringe Bräunung beim Vermischen mit Schwefelsäure. Nach der Mischung mit Weingeist farblos, wenig trübe, beim Aufkochen klar und farblos und Oeltröpfchen schwimmen an der Oberfläche.

Ol. Petroselini. Mässige Erwärmung, Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure, sehr dunkelroth. Nach dem Mischen mit Weingeist sehr trübe, röthlichchocoladenfarben, helle Flocken scheiden ab und

schwimmen in der Flüssigkeit. Beim Aufkochen weniger trübe und die Flocken vereinigen sich zu einer dunkelfarbigen Masse, welche zu Boden sinkt.

Ol. Rorismarini. Starke Erhitzung, keine Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, gelblichroth, trübe. Nach dem Mischen mit Weingeist chamois, milchig trübe, auch beim Aufkochen trübe. Nach zwei Tagen klar röthlich- oder gelblichbraun, und klare Oeltropfen schwimmen unter und am Niveau der Flüssigkeit.

Ol. Rosarum ver. Erhitzung und Bildung dicker Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, dunkelbraunroth. Nach dem Vermischen mit Weingeist klar, braun, durchsichtig.

Ol. Rutae. Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure, dunkelroth, trübe. Nach der Mischung mit Weingeist gesättigt himbeerroth, mässig trübe, beim Aufkochen klar.

Ol. Sabinae. Starke Erhitzung, keine Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, dunkelroth, wenig trübe. Nach dem Mischen mit Weingeist röthlich-lehmfarben, trübe, beim Aufkochen wenig trübe, blass himbeerroth.

Ol. Salviae. Erhitzung und Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure, dunkelroth, trübe. Nach der Mischung mit Weingeist trübe, gesättigt himbeerroth, beim Aufkochen klar.

Ol. Sassafras. Starke und anhaltende Erhitzung, keine Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, schwarzroth. Nach dem Mischen mit Weingeist äusserst dunkelkirschroth, bei starker Verdünnung klar und dunkelroth. Zuweilen Ausscheidung kohliger Partikel, welche Weingeist schwer löst.

Ol. Saturejae. Erhitzung und Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, dunkelroth, trübe. Nach dem Mischen mit Weingeist klar, blass himbeerfarben.

Ol. Serpylli. Erhitzung, Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, dunkelblutroth, trübe. Nach dem Vermischen mit Weingeist wenig trübe, gelblicher Farbenton mit himbeerroth. Beim Aufkochen fast klar.

Ol. Sinapis. Kaum Erwärmung beim Vermischen mit Schwefelsäure, klar, wenig gelblich. Nach dem Mischen mit Weingeist farblos und klar. — Ein verfälschtes mischte sich mit Schwefelsäure unter starker Erhitzung, Dampfbildung und unter schwarzbrauner Färbung, und gab mit Weingeist eine dunkelbraune, klare Flüssigkeit. Ein anderes mit Chloroform und einem fremden flüchtigen Oele (Eucalyptusöl?) verfälschtes gab mit concentrirter Schwefelsäure eine klare, hellblutrothe Mischung, welche mit Weingeist verdünnt zwar eine fast farblose, aber etwas trübe Flüssigkeit lieferte.

Ol. Succini. Keine oder kaum eine Erwärmung beim Mischen mit Schwefelsäure, dunkelgelb, trübe. Nach dem Mischen mit Weingeist

gelb, etwas trübe, beim Aufkochen klar, wenige klare, darin herumschwimmende Oeltröpfchen.

Ol. Tanaceti. Erwärmung, Dämpfe beim Mischen mit Schwefelsäure, dunkelroth, wenig trübe, beim Aufkochen völlig klar.

Ol. Thymi. Erwärmung und Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, roth, trübe, beim Aufkochen klar mit vielen darin herumschwimmenden Oeltröpfchen.

Ol. Unonae odorat. (Ylangylang, direct von *Friedrich Steck* aus Manila bezogen.) Erhitzung und Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, sehr dunkelroth, trübe. Nach dem Mischen mit Weingeist blass ziegelroth, sehr trübe. Etwas von der Schwefelsäuremischung bleibt trotz Schütteln in dem Weingeiste unzertheilt. Beim Aufkochen etwas weniger trübe.

Ol. Valerian. Erwärmung und geringe Dämpfe beim Vermischen mit Schwefelsäure, dunkelroth, wenig trübe. Nach dem Mischen mit Weingeist dunkel himbeerroth, trübe, beim Aufkochen klar oder fast klar.

Terpentinöl zeigt sich in dieser Prüfung ungemein verschieden. Gute, frische Sorten erhitzen sich mit Schwefelsäure, entwickeln Dämpfe und färben sich gelblichdunkelroth bis dunkelbraunroth, und geben dann mit Weingeist gemischt wenig trübe bis milchigtrübe, weisse röthliche, bräunliche Flüssigkeiten, welche beim Aufkochen trübe oder wenig trübe erscheinen.

Das Terpentinöl in seinen feineren Sorten war bisher das Verfälschungsgespenst vieler ätherischer Oele; heute ist es das Eucalyptusöl, welches ohne specifischen Geruch und Geschmack und wegen seiner Farblosigkeit fast zu allen anderen Oelen passt.

Da es in seinen Reactionen nichts besonders Abweichendes zeigt, so ist auf diesem Felde noch viel zu forschen.

Perubalsam soll mit Ricinusöl und Copaivabalsam verfälscht vorkommen. Ersteres ist nach *Ulex* zu erkennen durch Mischen von 10 Tropfen des fraglichen Balsams mit 20 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, wobei sich ein brüchiges, nicht schmieriges Harz bilden soll. Copaivabalsam entwickle bei dieser Behandlung Geruch nach schwefliger Säure. In einem Bade kochender Schwefelsäure (bei 190° C.) erhitzt, geht eine Flüssigkeit über, die bei einem reinen Perubalsam ganz erstarrt und mit Aetzkali versetzt kein Oel zurücklässt. Geschieht dies, so wird die salzige Flüssigkeit entfernt und dem Oele Iod zugegeben, das Explosion veranlassen soll, wenn Copaivaöl in dem Destillate sich befindet.

Der Perubalsam zeichnet sich vor allen Balsamen und fetten Oelen, mit denen er verfälscht sein könnte, durch sein hohes specifisches Gewicht 1,140—1,160 aus. Bringt man einen Tropfen desselben in eine Kochsalzlösung von 1,125 spec. Gewicht (bereitet aus 1 Theile Kochsalz und 5 Theilen Wasser), so muss derselbe sofort untersinken.

Die Prüfung des Copaivabalsams mit Ricinusöl und anderen fetten

Oelen geschieht auf die Weise, dass 3—4 Grm. des Balsams mit 50 C.C. Alkohol und 1—2 Grm. Aetzkali auf dem Wasserbade verseift werden. Der Alkohol wird abdestillirt, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure neutralisirt und das Ganze zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Aetherweingeist extrahirt und besteht, wenn der Balsam frei von Oel war, nach der Extraction nur aus schwefelsaurem Natron. Im anderen Falle enthält er ölsaures Natron, und wird zur Erkennung desselben in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wobei sich die freigewordene Oelsäure als Fettschicht oder in Tropfen abscheidet. Bei reinem Balsam entstehen nur wenige bräunliche Harzflocken, die sich an der Oberfläche abscheiden. Soll die Fettsäure quantitativ bestimmt werden, so schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether, verdampft die ätherische Lösung der Fettsäure in einer Schale und wiegt den Rückstand. Auch die bei der Prüfung der Butter von *Köttstorfer* angegebene Methode der Verseifung und Bestimmung der Fettsäuren könnte hier Anwendung finden. (Siehe S. 628.)

§ 133. Die destillirten oder aromatischen Wasser sind bekanntlich Auflösungen ätherischer Oele in Wasser, die bei der Bereitung ersterer mitgewonnen worden. Es soll auch da Beimischung eines wohlfeilern zu den kostbarern vorkommen. Wenn die Unterscheidungsmittel für die flüchtigen Oele unzuverlässig sind, so ist noch weniger Sicheres für diese Fälle bekannt. Dagegen verdient folgende Erfahrung unsere Aufmerksamkeit. Die Wasser enthalten, namentlich das Orangeblüthwasser, Kupfer und Blei, von den sogenannten Estagnons, den dünnen, gelötheten, oft schlecht verzinnten Gefässen, worin sie versendet werden, herrührend. Durch Concentriren und Einleiten von Schwefelwasserstoff in das bis auf $^1/_4$ abgedampfte Wasser lassen sich diese Metalle erkennen.

Zur Bestimmung der wichtigsten Harze, Gummiharze und Balsame ist von *Hirschsohn* eine Methode in der Zeitschrift für analyt. Chemie von *Fresenius* erschienen (17. Jahrgang, S. 256), auf die hier nöthigen Falls verwiesen werden muss.

XXV. Capitel.

Feste, flüssige und gasförmige Beleuchtungsmittel.

---

§ 134. Die technisch wichtigste und am häufigsten erhobene Frage, die durch Untersuchung eines Beleuchtungsmaterials gelöst werden soll, ist die nach der Beleuchtungskraft desselben. Wenn bei Prüfung von Heizmaterialien die chemische Zusammensetzung ein Mittel an die Hand giebt, um einen Schluss zu ziehen auf die Heizkraft, so ist dem bei den Beleuchtungsmitteln nicht so. Deshalb liegt auch die chemische Analyse der Beleuchtungsmittel unseren Zwecken ferner. Namentlich ist es nicht die Elementaranalyse, welche genügenden Aufschluss geben kann. In einzelnen Fällen könnte zwar durch diese aufgeklärt werden, ob, oder warum z. B. ein Oel russend brenne, indem sie darin einen stark überwiegenden Kohlenstoffgehalt nachgewiesen hätte, und zu ähnlichen minder wichtigen Fragen könnte sie tauglich sein.

Bestimmung des Schmelzpunktes, der Krystallisirbarkeit bei festen, des Siedepunktes, der Dünn- oder Zähflüssigkeit bei flüssigen Leuchtstoffen sind die directer praktischen Aufgaben einer technischen Untersuchung.

Bei Leuchtgasen, welche immer ein Gemisch von verschiedenen Gasen sind, kann es sich um qualitative oder quantitative Bestimmung der einzelnen näheren Bestandtheile handeln. Wir begnügen uns jedoch im Folgenden mit der qualitativen Prüfung der Leuchtgase, da die quantitative Gasanalyse hinsichtlich der Methoden und Hülfsmittel über das Ziel und den Umfang einer technisch-chemischen Anleitung hinausgeht, und verweisen bezüglich derselben auf:

1) Gasometrische Methoden von *Rob. Bunsen.* Braunschweig;

2) Anleitung zur organischen Analyse und Gasanalyse von *J. Schiel,* Erlangen 1860, und schliesslich auf die in Cap. IV, S. 102 ff. und Cap. XXI, S. 575 angegebenen Methoden zur Gasanalyse.

Die Gase, welche man in den Leuchtgasen aufgefunden hat, sind:

Wasserstoff H,
Sumpfgas CH_4,
Aethylen CH_2,
Acetylen C_2H_2,
Benzin und seine Homologen C_6H_6, C_7H_8, C_8H_{10}, u. s. w.
Naphtalin $C_{10}H_8$,
Kohlenoxyd CO,
Kohlensäure CO_2,
Atmosphärische Luft;

Schwefelwasserstoff H_2S,
Schweflige Säure SO_2,
Schwefelkohlenstoff CS_2,
Cyanwasserstoff $CyH = CNH$,
Schwefelcyanwasserstoff $CNHS$,
Ammoniak H_3N,
Schwefelammonium $(NH_4)_2S$.

Eine qualitative Prüfung des Leuchtgases kann sich kaum weiter als auf Nachweis in verschiedenen Beziehungen schädlicher Bestandtheile ausdehnen. Als solche sind besonders sämmtliche schwefelhaltigen Beimengungen anzusehen, und sind daher für Nachweis von Schwefel im Leuchtgase eine Reihe von Methoden vorgeschlagen worden, von welchen wir nur die folgenden erwähnen: In den Verbrennungsproducten des Gases findet sich der Schwefel als schwefelsaures Ammoniak und als freie Schwefelsäure. Das erstere, das Vorhandensein von Ammoniak, Schwefelammonium und übrigen Schwefelverbindungen anzeigend, findet sich oft als weisser Beschlag in den Glascylindern der Flammen. Die freie Schwefelsäure kann man in geschlossenen Zimmern, wo längere Zeit Gasflammen brannten im sog. Fensterschweiss mit Leichtigkeit nachweisen. Aus freier Schwefelsäure bestehen auch die an einer Platinschale condensirten Flüssigkeitstropfen, wenn in der Schale über *Bunsen's* Brenner ein grösseres Quantum Wasser verdampft wird. Auch kann der Schwefel nachgewiesen werden durch Glühen einer am Platindrahte haftenden Sodaperle im Rande der Flamme, Reduciren des allfällig gebildeten Sulfates durch weiteres Glühen der Perle im leuchtenden Theile der Flamme und schliessliches Prüfen der Perle auf Schwefelnatrium durch Zusatz von Nitroprussidnatrium zu der unter etwas Wasserzusatz in einer Schale zerdrückten Masse, wodurch eine purpurfarbige Färbung entsteht. Von den einzelnen Schwefelverbindungen lassen sich ohne besondere Mühe folgende hauptsächlichste nachweisen: Schwefelwasserstoff und Schwefelammon durch Aussetzen eines feuchten Bleizuckerpapiers in den Gasstrom, oder Durchstreichenlassen des Gases durch Bleizuckerlösung; Schwefelkohlenstoff durch Durchleiten des Gases durch eine im *Liebig*schen Kugelapparate befindliche, ätherische Lösung von Triäthylphosphin, — $(C_2H_5)_3P$ — welche sich bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff roth färbt, beim Verdunsten des Aethers rubinrothe Krystallnadeln hinterlässt; Schwefelcyanammonium $CNS(H_4N)$ oder Schwefelcyanwasserstoffsäure $CNSH$ — durch die intensive Rothfärbung, welche nach Ansäuerung durch etwas Essigsäure, bei Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid, hervorgebracht wird. Man leitet hierbei das zu untersuchende Gas durch Wasser, verdünnten Weingeist, durch Kalkmilch oder durch poröses Kalkhydrat.

Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase leitet man ein bestimmtes Volumen desselben mit Luft gemengt durch ein

glühendes Platinrohr, welches mit einer Platindrahtnetzröhre, in der sich Platinschwamm befindet, beschickt ist. Der Schwefel geht in Schwefelsäure über und wird durch reines kohlensaures Kali, welches sich im vorderen Theile des Rohres befindet, zum grössten Theile zurückgehalten. Geringe Mengen, welche nicht fixirt werden, können leicht durch einen vorgelegten *Liebig*'schen Kaliapparat zurückgehalten werden. Nach *Brügelmann* kann auch die Verbrennung des Gases unter gleichzeitigem Sauerstoffzutritte in einer mit gekörntem Aetzkalk voll beschickten Verbrennungsröhre geschehen, wobei sämmtlicher Schwefel als schwefelsaurer Kalk erhalten werden soll. Nach der Verbrennung wird der Rohrinhalt in Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. *Landolt* leitet das Gas über glühende Kupferspähne, wodurch sich Schwefelkupfer und Schwefelwasserstoff bilden, welches letztere in Bromwasser (Capitel X, Seite 256) aufgefangen wird. Das Kupfer sammt dem gebildeten Schwefelkupfer wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit dem Bromwasser vereinigt und in der Gesammtflüssigkeit die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Letztere Methode ist etwas umständlich, giebt dafür aber sehr genaue Resultate. Soll der Schwefelwasserstoff, der übrigens im gut gereinigten Gase nicht vorkommen darf, im Falle des Vorhandenseins bestimmt werden, so kann man das Gas direct durch Bromwasser leiten und wie vorhin verfahren. Der Gesammtgehalt des Schwefels im Gase, wohl grösstentheils als Schwefelkohlenstoff vorhanden, beträgt 25 bis 50 Grm. in 100 cbm. Zehn Liter Gas genügen zur Bestimmung desselben.

Da die Mehrzahl der andern dem Leuchtgase beigemengten Gase weniger direct schädlich wirken, als die Leuchtkraft des Gases beeinträchtigen, so ist die Bestimmung dieser letztern das beste Mittel, die Qualität eines Leuchtgases zu beurtheilen. Die Leuchtkraftbestimmung ist für jede Art Material mit geringen Modificationen dieselbe und bildet somit das Hauptgeschäft bei allen Leuchtmitteluntersuchungen. Andere Seiten derselben sollen am Schlusse des Capitels besprochen werden.

§ 135. **Bestimmung der Leuchtkraft auf photometrischem Wege.**

Die Prüfung auf den Nutzeffect eines zur Beleuchtung dienenden Leuchtgases, Oeles oder Fettes kann nur eine vergleichungsweise sein, d. h. es kann nur ermittelt werden, wie viel mehr oder weniger dasselbe leistet, als ein anderes. Die Güte eines Beleuchtungsmaterials, seine Leuchtkraft, hängt aber ab 1) von der Lichtstärke, d. h. der Lichtintensität, die es, verglichen mit einem andern Stoffe, liefert, 2) von dem Verbrauche an Material in einer gegebenen Zeit, um die Lichtstärke hervorzubringen. Die Leistung eines Leuchtmittels also steigt mit der zunehmenden Lichtintensität und mit dem geringer werdenden Stoffverbrauche, ist daher gleich der Lichtstärke, dividirt durch den Materialverbrauch.

Die letztere Grösse des Stoffverbrauchs von festen oder flüssigen

Beleuchtungsmitteln wird ganz einfach gefunden durch Abwägen vor dem Versuche und Wiederwägen nach einer gewissen, gemessenen Dauer des Brennens. Von Leuchtgasen wird das in einer gewissen Zeit gebrauchte Volum gemessen.

Eine wichtige Thatsache, bei photometrischen Versuchen sorgfältigst zu beachten, ist diejenige, dass die Lichtintensität, die eine Flamme giebt, nicht allein vom Materiale und dem Consum abhängt, sondern auch von dem Apparate, in dem es verbrannt wird. Es sind z. B. die verschiedenen Brennerformen bei Gasbeleuchtung durchaus nicht gleich in ihren Leistungen. Es ist ferner nicht gleichgültig, in welcher Art Lampe ein Leuchtöl verbrannt werde; ja selbst hängt es von der Dicke des Dochtes und dem Durchmesser der Kerzen ab, ob die Leistungen eines Kerzenmaterials besser oder weniger gut seien. Um daher den Werth eines Materials allseitig zu prüfen, müssen die Versuche mit verschiedenen Verbrauchsapparaten oder Formen des Materials variirt werden.

Die Lichtintensität wird bestimmt durch die Instrumente, welche unter dem Namen Photometer bekannt sind.

Dieselben, soweit sie zu technischen Bestimmungen im Gebrauche sind, gründen sich auf den physikalischen Lehrsatz, dass die Intensität der Erleuchtung einer Fläche in dem Verhältnisse abnimmt, in welchem die Quadrate der Entfernung zwischen ihr und dem Lichtquell wachsen. Die Lichtintensitäten zweier Lichtquellen, die ungleich sind, lassen sich dem Grade nach nur dadurch vergleichbar machen, dass man die Entfernungen derselben von einer das Licht auffangenden Wand so lange verändert, bis die Einwirkungen beider gleich sind, und dann die Entfernungen misst.

Wenn also zwei Lichte, wovon das eine 2, das andere 3 Fuss von einer weissen Wand absteht, diese ganz gleichstark beleuchten, so ist die Lichtintensität des einen $2^2 = 4$, während die des andern $3^2 = 9$ ist. Man hat nur die Entfernungen der beiden Flammen so zu richten, dass sie gleichviel Licht auf die gegenüberliegende Wand werfen, die Entfernungen zu messen und ins Quadrat zu erheben, um die Lichtstärken zu finden. Um beurtheilen zu können, wann jede der Flammen die Wand gleichstark beleuchtet, dienen die Photometer.

Das älteste und einfachste derselben ist dasjenige von *Rumford* (Fig. 88). In einer Entfernung von einigen Zollen vor der Wand *CD* steht ein runder, etwas berusster Eisenstab *s*, gegen welchen die beiden Flammen *L* und *I* so gestellt sind, dass die beiden Schatten, welche jeder von den Stäben auf die Wand wirft, nahe neben einander fallen. Wenn diese Schatten *a* und *b* (Halbschatten) gleichtief erscheinen, d. h. wenn der vom Lichte *L* erzeugte durch die beleuchtende Kraft der Flamme *I* eben so hell wird, als der der Flamme *I* entsprechende, der von *L* beleuchtet ist, so sind die Lichtstärken, welche beide Flammen auf der Wand verbreiten, unter sich gleich. Das Gebräuchlichste ist:

dass man eine grosse, weisse Papierfläche als schattenauffangendes Mittel braucht und die Schattentiefe von der Seite aus beurtheilt, auf welcher die Flammen stehen. In diesem Falle ist zu rathen, möglichst senkrecht

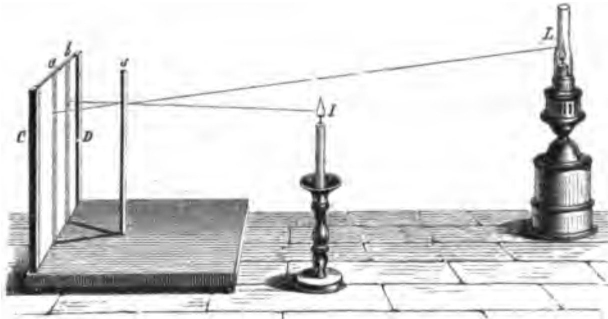


Fig. 88.

auf die Wand zu sehen; besser ist aber die Modification, dass man ein durchscheinendes Papier auf einen Rahmen spannt und die beiden Schatten darauf fallen lässt. Auf der hinteren Seite des Papierrahmens steht ein Beobachter mit einem Lichte, der durch Nähern oder Entfernen des Lichtes leicht findet, ob die Schatten g a n z g l e i c h z e i t i g verschwinden, d. h. ob sie gleich tief sind.

Ein anderes, ebenfalls auf sehr einfachen Principien ruhendes Photometer ist das von *Ritchie* (Fig. 89). *A B* ein längliches, innen und aussen geschwärztes Holzkästchen, an beiden Enden mit halbkreisförmigen Oeffnungen versehen, *C* ein Prisma mit weissem Papier überzogen, *D* eine auf dem Deckel *B B* angebrachte abgestumpfte Pyramide, in derer oberer Fläche eine kleine Oeffnung angebracht ist, in dem Deckel *B B* ist eine etwas grössere ebenfalls runde Oeffnung; die beiden sind senkrecht über einander und so angebracht, dass die Kante von *C* in deren Durchmesser fällt. Die zu vergleichenden Lichte stehen so, dass sie durch die seitlich angebrachten halbkreisförmigen Oeffnungen hindurch das Prisma *C* bescheinen. Man rückt auf einem horizontalen Brette das eine der Lichte so lange, bis die beiden Flächen von *C* gleich hell beleuchtet erscheinen. Täuschungen werden leicht veranlasst durch die verschiedene

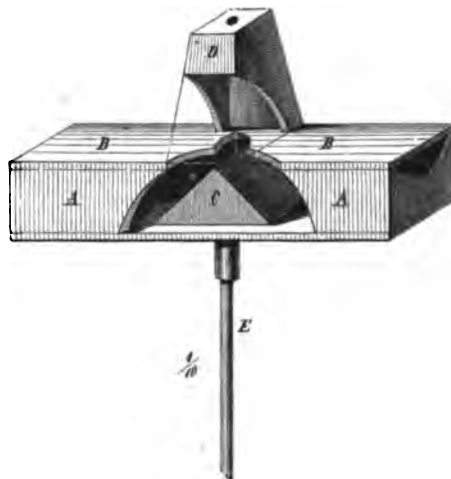


Fig. 89.

Farbe der beiden Lichte, die auch eine verschiedene Färbung der beiden reflectirenden Flächen hervorbringt.

Das Photometer von *Bunsen* ist in verschiedenen Modificationen ausgeführt worden; die Construction, welche *Wright* demselben gegeben hat, ist die in Gasfabriken häufigst angetroffene.

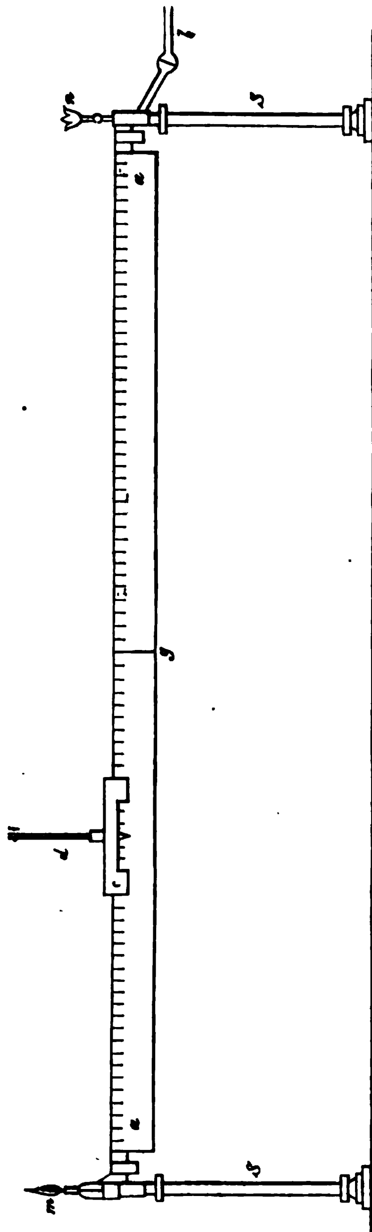


Fig. 90.

Auf den verticalen Stäben *ss* Fig. 90 ruht die Schiene *a a* etwa 8—10 Fuss lang, der Stab *s* rechts hat an seinem obern Ende einen Gasbrenner *n* (wenn die Leuchtkraft eines Gases gemessen werden soll), dem das durch eine genaue Gasuhr gegangene, also gemessene Gas durch einen Kautschukschlauch *b* zugeführt wird. Auf der andern Seite am Ende der Schiene *a* ist die Normalkerze *m*.

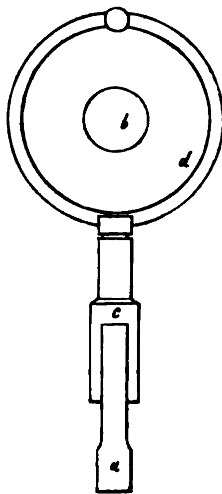


Fig. 91.

Zwischen den beiden mit einander zu vergleichenden Flammen befindet sich *c* ein Schieber, der auf *a* hin und her geschoben werden kann und einen Schirm *d* trägt. Der Schiebschlitten *c* und der Schirm sind in Fig. 91 in etwas

vergrössertem Maassstabe dargestellt. Der Schirm ist aus Papier gemacht und hat in seiner Mitte einen runden oder länglichen, durch eine Auflösung von Wallrath in Steinöl hervorgebrachten Fleck, *b*, der etwas transparenter ist, als das übrige Papier. Oefters auch wird der Rand der Papierscheibe durch Auflegen eines Uhrglases mit Wallrath oder Paraffin getränkt, sodass also in der Mitte des Papieres ein ungetränkter Kreis bleibt. Angenommen die beiden Flammen *m* und *n* hätten ganz gleiche Lichtstärke, dann würde weder rechts noch links der Fleck *b* heller erscheinen, sobald der Schirm genau in die Mitte der beiden Flammen, in *g* aufgestellt ist, weil jedesmal auf beiden Seiten des Schirmes das durchgelassene und reflectirte Licht der getränkten und nicht getränkten Stelle sich zu gleicher Intensität ergänzt. Rückte man aber nach rechts gegen *n*, so würde der Fleck von dieser Seite besehen dunkler, von *m* aus besehen heller erscheinen, als die übrige Papierfläche. Man hat also in dem Aussehen des Flecks ein Mittel, um die Stärke beider Flammen mit einander zu vergleichen; war z. B. die Distanz von *d* und *m* = 2, die von *d* und *n* = 3, und auf keiner Seite mehr der Fleck *b* zu erkennen, so verhielten sich die Lichtstärken von *n* und *m* = 4 : 9.

Um die Distanzen zwischen dem Schirme *d* und der Normalkerze *m* sowie der Gasflamme *n* nicht immer zuerst messen und zur Bestimmung der Lichtstärken ins Quadrat erheben zu müssen, ist ein Maassstab auf *a* aufgetragen, und zwar ist dieser so beschaffen, dass er nicht die Distanzen des Schirmes und der Flamme, sondern direct die Lichtstärken angiebt. Ingleichem ist die Normalkerze *m* häufig mit dem Schirme *d* fest verbunden, so dass bei den Messungen die Entfernung *d m* dieselbe bleibt, die Kerze selbst aber mit *d* hin und her geschoben werden kann.

Es sei z. B. die Schiene, d. h. die Entfernung der beiden in Vergleichung zu ziehenden Lichtquellen, 10 Fuss, also 100 Zoll lang. Steht der Schirm bei ganz gleicher Beleuchtung seiner Flächen genau in der Mitte, also von der Normalflamme 50 Zoll entfernt, so ist die Lichtstärke des Lichtes, das mit der Normalflamme verglichen werden soll = 1. In der Mitte der Schiene steht daher die Ziffer 1, auf welche der Zeiger unten am Schlitten bei genannter Stellung des Schirmes weist. Ist die Lichtstärke des zu prüfenden Lichtes gleich 2, so steht der Schirm 41,42 Zoll vom Normallichte und 58,58 Zoll von der stärkeren Flamme entfernt, denn $41{,}42^2 : 58{,}58^2 = 1715{,}6 : 3431{,}6 = 1 : 2$.

Bei der Stelle, die 41,42 Zoll vom Normallichte entfernt ist, steht daher die Zahl 2, u. s. w.

An diesem Instrumente ist gewöhnlich die weitere Einrichtung angebracht, dass hinter *d* zwei kleine Spiegel, die in einem Winkel von 120° gegen einander stehen, befestigt sind. Schirm und Spiegel befinden sich dann in einem innen geschwärzten Holzkasten, welcher rechts und links eine runde Oeffnung zum Durchlassen der Lichtstrahlen von *m* und *n* und vorn eine dritte Oeffnung für den Beobachter enthält, durch

welche derselbe mit Hülfe der Spiegel beide Seiten des Schirmes gleichzeitig und auf derselben Stelle sieht. In den Spiegeln sind nämlich die beiden Flächen des Schirmes *d* abgespiegelt und können durch Reflexion gleichzeitig durch Hineinblicken in diese Spiegel von dem Beobachter übersehen werden.

Bei diesen Photometern ist das Haupterforderniss, dass das Zimmer einen schwarzen Anstrich habe, damit die Wände möglichst wenig Licht reflectiren, oder dass das ganze Photometer in einen innen schwarz angestrichenen Kasten eingeschlossen ist, wie dieses bei den meisten Apparaten vielfach geschieht. Bei dem Versuche müssen die beiden Flammen und der Schirm in einer Horizontalen liegen. Nachdem dann die Gasflamme so geregelt worden ist, dass sie die grösste Leuchtkraft entwickelt, der Gasverbrauch pro Stunde z. B. geregelt ist und ebenso die Normalflamme controlirt ist, wird der Schirm so lange auf der Stange hin und hergerückt bis beide gleichzeitig durch die Spiegel gesehene Flächenbilder gleiche Helligkeit besitzen.

Die grösste Schwierigkeit bei den photometrischen Versuchen bietet die Wahl einer passenden Einheit, auf welche man die verglichenen Flammen zurückführt. Man bedient sich hierzu gewöhnlich einer Kerze, sei es eine Stearin-, Wachs- oder Wallrathkerze. Die Dicke und Länge der Kerzen, die Anzahl die auf 1 Pfd. gehen, die Verschiedenheit des Civilpfundes in verschiedenen Ländern, der Gebrauch ob Netto- oder Bruttopfund zu verstehen ist und andere Umstände noch wirken natürlich sämmtlich nachtheilig ein, so dass man die Lichtstärkemessungen eines Beobachters selten auf die Angaben eines andern genau zurückführen kann.

Vermehrt werden die Schwierigkeiten durch die Ungleichheit des Brennens der Kerzen, da die kurzabgeschnittene eine kleinere Flamme giebt, als die mit höherem Dochte, die frischgeputzte heller brennt, als die mit Russansatz am Dochte u. s. w. Bei gleichzeitiger Anwendung zweier Kerzen gleicht sich dieser Fehler ziemlich aus. Diese Einflüsse sämmtlich geben den Lichtstärkebestimmungen eine grosse Unsicherheit,

Man hat deshalb auch als Normalflamme diejenige einer Uhrlampe genommen; aber auch hier treten Hindernisse ein wegen der Dochtweite, Reinigung und Art des Brennöles u. s. w.

Es soll noch an einem Beispiele dargelegt werden, was weiteres zu thun ist, um *a*) die Leuchtkraft, *b*) den Leuchtwerth zu ermitteln.

a) Eine Kerzenflamme gebe die Lichtstärke = 1.
b) Eine Moderateurlampe - - - = 4.
c) Eine Gasflamme - - - = 10.

Es betrage in einer gegebenen Zeit, z. B. in 1 Stunde,
der Consum von *a* 16 Grm.
- - - *b* 48 -
- - - *c* 4 C. Kubikfuss.

Es koste 100 Grm. von *a* 20 Centimes, oder Pfennige etc.
100 - - *b* 18 - -
100 Kub.-F. - *c* 90 - -

Die Leuchtkraft von *a* verhält sich zu der von *b*

$$= 1/16 : 4/48 = 3 : 4.$$

Die Leuchtkraft von *c* ist mit *a* und *b* nicht vergleichbar, da man ein anderes Maass für den Consum hat.

Die Beleuchtungskosten, abgesehen von der Lichtstärke, betragen

$$\text{pro Stunde von } a = \frac{16 \times 20}{100} = 3{,}20 \text{ Centimes oder Pfennige}$$

$$\text{von } b = \frac{48 \times 18}{100} = 8{,}64 \quad - \quad - \quad -$$

$$\text{von } c = \frac{90 \times 4}{100} = 3{,}60 \quad - \quad - \quad -$$

Werden diese Zahlen durch die Lichtstärke dividirt, so erhält man die Beleuchtungskosten bei gleichen Effecten, und zwar

$$\text{für } a = \frac{3{,}20}{1} = 3{,}20,$$

$$\text{für } b = \frac{8{,}64}{4} = 2{,}16,$$

$$\text{für } c = \frac{3{,}60}{10} = 0{,}36,$$

d. h. wenn eine gewisse Menge Licht mit dem Materiale *a* hervorgebracht 3,2 Centimes, Pfennige etc. kostet, so kostet die nämliche Lichtmenge aus *c* erzeugt 0,36 Centimes, Pfennige etc.

Der Leuchtwerth drückt die Lichtmenge aus, die bei gleichen Kosten hervorgebracht wird.

Nennen wir den Leuchtwerth für $a = 1$,

$$\text{so ist der für } b = \frac{3{,}20}{2{,}16} = 1{,}48$$

$$\text{und der für } c = \frac{3{,}20}{0{,}36} = 8{,}8.$$

§ 136. Da das photometrische Verfahren, wie bemerkt worden, viele Unsicherheit in sich schliesst, ist es von hohem Werthe, für dasjenige Leuchtmaterial wenigstens, welches am häufigsten der Untersuchung unterstellt wird, für das Leuchtgas, ein weiteres Untersuchungsmittel zu haben. Dies ist der von *O. L. Erdmann* in die Gastechnik eingeführte »Gasprüfer«. Das Instrument ist in seiner Handhabung sehr einfach und giebt hinreichend genaue Resultate. In den gewöhnlichen Fällen, für Prüfung von Steinkohlengas, d. h. wo es sich um Vergleichung der Leuchtkraft verschiedener Steinkohlengase oder eines Gases aus verschiedenen Zeiten des Betriebes handelt, liefert der Gasprüfer an sich schon

den Ausdruck für den Werth derselben; in anderen seltneren Fällen ist er ein Controlirungsmittel für die photometrisch gewonnenen Daten.

Der Gasprüfer beruht auf der Idee, den Werth eines Gases (der wesentlich von der Menge schwerer Kohlenwasserstoffe abhängt) zu bestimmen aus der Menge der atmosphärischen Luft, die einer Flamme von bestimmter Grösse zugeführt werden kann, um ihr alle Leuchtkraft — alles weisse Licht — zu nehmen. Die Beschreibung des Instrumentes geben wir in des Erfinders eignen Worten.



Fig. 92.

Der Fig. 92 in perspectivischer Ansicht, Fig. 93 im Durchschnitte dargestellte Gasprüfer hat in der Hauptsache die Einrichtung einer *Bunsen*'schen Lampe, deren 10 mm weites, 195 mm langes Rohr *a* unterhalb der Stelle, wo die Luft sich mit dem Gase mischen soll, zu einem 96 mm weiten, 11 mm hohen Hohlcylinder *bb* sich erweitert. Um die Luft eintreten zu lassen, ist in der Wand dieses Hohlcylinders ein nahe um den halben Umfang laufender, 1 mm weiter Schlitz *c* angebracht. Ueber den weiten

Cylinder ist ein Ring *d* ausgeschliffen, welcher, wie der Cylinder, von einem nahe $^3/_4$ mm-weiten, ebenfalls um den halben Kreisumfang laufenden, überall gleichweiten Spalte durchbrochen ist. So kann mittelst des durch den Handgriff *e* drehbaren Ringes der Schlitz im Cylinder geschlossen oder beliebig weit geöffnet und der Luft Zutritt gegeben wer-

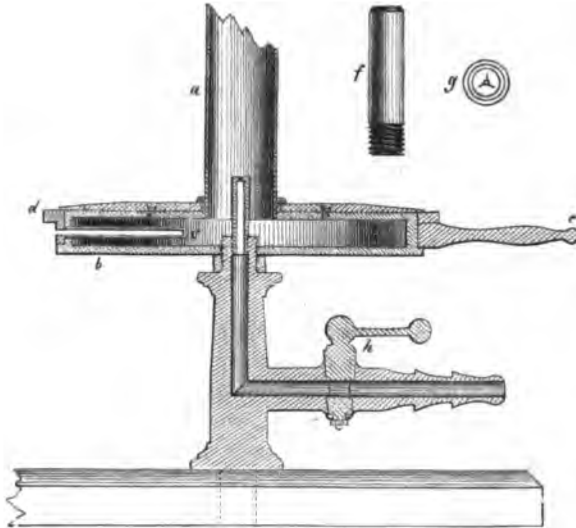


Fig. 93.

den. Auf der oberen Fläche des weiten Cylinders ist eine um den halben Umfang laufende Kreistheilung angebracht. Der drehbare Ring aber ist mit einer Marke versehen, welche auf 0 eingestellt wird, wie Fig. 92 zeigt. Dreht man dann den Ring so, dass die Marke sich an der Theilung hin bewegt, so öffnet sich der Schlitz und man kann an der Scala die Grade ablesen, um welche die Oeffnung erfolgt ist. Der Grösse dieser Oeffnung aber entspricht die Menge der in die Flamme strömenden Luft. Ueber dem Brennerrohre ist ein 80 mm weiter und 20 cm hoher Cylinder von geschwärztem Messingblech mittelst einer Stellschraube befestigt. In die vordere Seite desselben ist eine 30 mm breite Glasplatte eingesetzt zur Beobachtung der Flamme. In 10 cm Höhe ist vorn in der Glasplatte eine Linie, und derselben genau gegenüber in der inneren Wand des Cylinders eine zweite Linie eingerissen, um die Höhe der Flamme genau reguliren zu können. *f* und *g* stellen das Rohr, durch welches das Gas in das Brennerrohr einströmt, von der Seite und von oben gesehen in natürlicher Grösse dar.

Die angegebenen Dimensionen, namentlich die Weite des Brenners, des Cylinders u. s. w., haben sich bei vielfachen Versuchen und Abänderungen als die zweckmässigsten ergeben. Ein engeres Brenner-

rohr gewährt der Luft nicht hinreichenden Zutritt bei kohlenstoffhaltigen Gasen, ein engerer Cylinder erzeugt zu viel Zug, und dieser vermehrt sich bei fortgesetztem Gebrauche des Apparates, indem sich der Cylinder erwärmt, wodurch die zuströmende Luftmenge vergrössert wird. Der Cylinder hat nur den Zweck, die Flamme ruhig brennen zu lassen. Um die Flamme ganz ruhig zu machen und damit die sichere Einstellung zu erleichtern, ist unterhalb des Cylinders ein Trichter von nicht zu eng gewebter Drahtgaze so angebracht, dass die Luft nur durch die Maschen derselben zur Flamme gelangen kann. Ist die Drahtgaze zu dicht gewebt, so wird die Flamme zitternd. Der Trichter greift mit seinem obern Rande etwas über den untern Rand des Cylinders. Er ist unten mittelst eines Ringes auf dem Brennerrohre verschiebbar, so dass man ihn, um zur Flamme zu gelangen, etwa einen Zoll weit niederschieben kann. Fig. 92 zeigt diesen Trichter und seine Befestigung. Die Maschen des Gewebes sind absichtlich zu gross dargestellt, um die Zeichnung deutlicher erscheinen zu lassen.

Der Gebrauch des Apparates geschieht nun in folgender Weise.

Nachdem man die Marke des Ringes auf 0 der Scala gestellt hat, wird der Apparat an einem möglichst dunkeln Orte durch einen Gummischlauch mit der Gasröhre verbunden, worauf man das zu prüfende Gas in den Apparat einströmen lässt, anzündet und die Flamme mittelst des Hahnes so regulirt, dass ihre Spitze genau die in 10 cm Höhe angegebrachte Linie trifft. Hierbei stellt man, um Fehler der Parallaxe zu vermeiden, das Auge so, dass die Linie im Glase genau die gegenüber auf der Innenseite des Cylinders angebrachte Linie deckt. Bei ruhiger Luft und Abhalten des Athems von der Flamme, welches durch den Trichter sehr erleichtert wird, ist das Einstellen ohne Schwierigkeit zu bewirken. Nachdem die Einstellung erfolgt ist, dehnt man den Ring mittelst des Handgriffes sehr langsam von rechts nach vorn und links. Indem man hierdurch den Spalt öffnet, drängt die einströmende Luft in den ersten Augenblicken die Flamme hoch empor. Da hierdurch das Auge geblendet und für die späteren Beobachtungen unempfindlicher wird, so ist es am besten, währenddem das Auge auf die Seite zu richten. Bald sieht man, wie bei weiter fortgesetzter langsamer Drehung, wobei man immer kleine Pausen macht, die Flamme ihre Leuchtkraft verliert. Nur über dem inneren blauen Kegel zeigt sich noch eine leuchtende Spitze. Auf diese richtet man jetzt seine Aufmerksamkeit. Bei einer gewissen Oeffnung des Spaltes verschwindet die letzte Spur derselben. Der helle Contour der inneren Flamme, welcher nach oben in die leuchtende Spitze überging, rundet sich jetzt ab und die Flamme erscheint scharf begrenzt. Dreht man von diesem Punkte aus wieder rückwärts, so zeigt sich bald wieder am oberen Theile des blauen Kegels ein weisslicher Schein, oder ein leuchtendes Spitzchen. Der durch einige Versuche leicht zu findende Punkt, von welchem aus die geringste Drehung rückwärts

einen weissen Schein über dem blauen Kegel hervorbringt, muss festgehalten werden. Nachdem man ihn erreicht hat, zündet man an der Flamme ein dünnes Wachsstöckchen an und liest die Zahl der Grade ab, um welche man den Spalt hat öffnen müssen, um die Leuchtkraft der Flamme zu zerstören. Der Gebrauch des Apparates ist bei einiger Aufmerksamkeit leicht einzuüben, und die Messungen geben bei mehrmaliger Wiederholung immer sehr nahe übereinstimmende Resultate. Eingeübt freilich muss das Verfahren werden, und es ist nöthig, das Auge an die Beobachtung der kleinen Lichtverschiedenheiten zu gewöhnen, um welche es sich handelt. Im Beobachten geübte Personen erhalten schon nach wenigen Versuchen übereinstimmende Zahlen. Ich will noch einige Details, welche bei der Gasprüfung zu berücksichtigen sind, angeben.

Zunächst muss man den Ring sehr langsam drehen, und, nachdem das erste Aufflammen vorüber ist, nach jedem Fortrücken um ungefähr 1^0 einige Augenblicke innehalten, damit das Gasgemisch, welches sich durch das Eintreten der Luft im Rohre gebildet hat, Zeit erhält, zur Flamme zu gelangen. Eine Flamme, welche sofort nach vergrösserter Oeffnung des Spaltes noch eine weissliche Spitze zeigt, kann dieselbe natürlich erst verlieren, nachdem das Gas, welches sich noch im Brennerrohre befindet, nach oben ausgeströmt und verbrannt ist.

Ist man durch langsames Vorrücken zu dem Punkte oder über denselben hinaus gekommen, wo die leuchtende Spitze verschwunden ist, und der Contour der inneren Flamme scharf begrenzt erscheint, so versucht man sehr langsam zurückzugehen, um genau den Punkt zu ermitteln, bei welchem soeben die erste Spur eines hellen Scheines über dem inneren Flammenkegel erscheint. Man sucht diesem Punkte so nahe als möglich zu kommen, ohne ihn jedoch zu erreichen. Ich pflege, nachdem die erste Ablesung vorüber ist, die ich als eine vorläufige betrachte, den Ring zurückzudrehen, bis die Marke auf 0 steht, und dann zunächst die Höhe der Flamme zu controliren. Dies fordert längere Zeit, denn bei der Enge der Oeffnung, aus welcher das Gas in den Brenner einströmt, vergehen mehrere Minuten, bis die Flamme ihre ursprüngliche Höhe wieder erlangen kann. Ist die Einstellung der Höhe richtig befunden oder berichtigt worden, so dreht man den Ring rasch so weit, dass die Marke auf die bei der ersten Beobachtung gefundene Zahl zu stehen kommt.

Jetzt lässt man einige Zeit vergehen und sieht, ob die Flamme keine leuchtende Spitze mehr zeigt. Ist dies nicht der Fall, so geht man sehr langsam zurück, um sich zu überzeugen, dass die erste Ablesung kein zu hohes Resultat gegeben hat. Die Resultate der zweiten Beobachtung und ihre Wiederholungen pflegen genauer zu sein, als die der ersten. Jedenfalls wiederholt man die Beobachtungen, bis sie mindestens auf einen Grad genau übereinstimmen. Hierbei ist man vor Selbsttäuschungen dadurch geschützt, dass man die Scale während der Einstellung

nicht sehen kann, und die Zahl, auf welche man eingestellt hat, immer erst nach dem Anzünden des Wachsstockes oder Zündhölzchens abgelesen wird. Sehr wesentlich ist es, dass die Luft des Raumes, in welchem man die Gasprüfung vornimmt, staubfrei sei. Staubtheilchen, welche in die nichtleuchtende Flamme gelangen, erzeugen darin leuchtende Fünkchen und Flämmchen, welche die Wahrnehmung des Punktes, bei dem die leuchtende Spitze über dem blauen Flammenkegel verschwindet, erschweren und die Messung ungenau machen. Schwebt Russ in der Luft, indem z. B. eine Gasflamme mit Rauch gebrannt hat, so erscheint der blaue Kegel mit einer rothgelben Hülle umgeben, welche die genaue Einstellung unmöglich macht.

Die Grade der Scale des Gasprüfers drücken keine absoluten Werthe aus, ihre Grösse ist willkürlich bestimmt und sie geben nur Verhältnisszahlen. Ein Gas ist um so mehr fähig, Licht zu entwickeln, je weiter der Spalt geöffnet werden muss, um das Leuchtvermögen der Flamme zu vernichten. Viele Versuche haben ergeben, dass die zur Zerstörung des Leuchtvermögens eines Leuchtgases erforderliche Luftmenge diesem Leuchtvermögen sehr nahe proportional ist.

Hier zur näheren Verdeutlichung einige Resultate von Messungen. Die Spaltöffnung des Apparates sei 35—38°; man drückt diese Beschaffenheit aus, indem man das Gas als 35—38 grädig, oder als Gas von 35° oder 38° bezeichnet. Mit Leuchtgas, dessen Grädigkeit jeden Tag bestimmt und nach seinem Gehalte in Rechnung gebracht wurde, mischte man reines, ölbildendes Gas. Es ergab sich aus zahlreichen Versuchen, dass die Beimischung von je 5% ölbildendem Gase zum Leuchtgase dessen Grädigkeit um 5,5° erhöht. Die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen und der nach diesem Wirkungswerthe berechneten ersieht man aus folgender Zusammenstellung:

						Gef. Mittel	Berechn.
95	Leuchtgas von	35°	mit	5	ölbild. Gas	38,5°	38,7°
90	- -	35°	-	10	- -	42,7°	42,5°
87,5	- -	36°	-	12,5	- -	45,2°	45,3°
85	- -	35°	-	15	- -	46,5°	46,2°
80	- -	35°	-	20	- -	50,3°	50,0°

Die Methode ist nach des Verfassers eigner Angabe in einzelnen abnormen Fällen nicht genau. Reines Sumpfgas z. B. ergab sich am Gasprüfer als 26 grädig. Ein Gemisch von etwas über 20% Elaylgas und etwa 80% Wasserstoffgas zeigte den gleichen Grad am Gasprüfer. Das Sumpfgas ist aber zusammengesetzt wie ein Gemisch von 50 Volumprocenten Elaylgas und 50 Volumprocenten Wasserstoffgas. Es ergiebt sich hieraus, dass Gasgemische von hohem Gehalte an Sumpfgas zu hochgrädig, Gasgemische von geringem Sumpfgasgehalte, z. B. das *White*'sche Wassergas und das Holzgas, geringgrädiger erscheinen, als sie in Wirklichkeit — wenn die Grade proportional den Elaylgasgehalten wären — sollten. Der Fehler, der hieraus entsteht, ist aber gering,

da wenigstens die Steinkohlengase sich sämmtlich nicht weit von etwa 40 % Sumpfgasgehalt entfernen. Ein Gehalt von 50 % Sumpfgas anstatt des durchschnittlichen von 40 % würde aber eine Differenz von etwa 2° am Gasprüfer hervorbringen.

§ 137. Das specifische Gewicht des Leuchtgases ist vielfach als Maassstab seiner Güte angesehen worden, und es sind namentlich in neuerer Zeit die specifischen Gewichtsbestimmungen des Gases zu diesem Zwecke wieder in Aufnahme gekommen.

Bei der Schwierigkeit genauer Analysen und der Unzuverlässigkeit der photometrischen Bestimmungen darf diese Methode nicht übersehen werden.

Sie ist, vorausgesetzt das spec. Gewicht eines Gases lasse sich schnell und genau genug ermitteln, immerhin nicht frei von Fehlern, die dem Princip zugeschrieben werden müssen.

Es sind im Leuchtgase vorhanden Wasserstoff:	spec. Gew. =	0,0692
Sumpf- oder Grubengas . . .	- -	0,5528
Oelbildendes oder Elaylgas .	- -	0,9675
Kohlenoxyd	- -	0,9675
Stickstoff	- -	0,9713

Ferner einige dampfförmige Körper und minder wichtige Gase. Die Bestimmung des spec. Gewichtes als Aufschluss über die Güte des Gases kann nur den Sinn haben, dass das höhere spec. Gewicht auf grössern Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen schliessen lasse. Gasgemenge, die viel Kohlenoxyd enthalten, werden aber als ebensogut erscheinen, als die elaylgasreichen, und wenn in einem Gasgemenge mehr Sumpfgas und weniger Wasserstoffgas enthalten ist, als in einem andern, so wird es zwar schwerer erscheinen (unter übrigens gleichen Umständen), keineswegs aber besser sein, da dem Sumpfgase ebenfalls nur geringe Leuchtkraft zukommt.

Apparate zur raschen Bestimmung des spec. Gewichtes des Leuchtgases sind mehrere vorgeschlagen, unter welchen wir zwei hervorheben, die uns als die dem Zwecke bestentsprechenden erscheinen.

1) Apparat von *Schilling*. Derselbe gründet sich auf den physikalischen Lehrsatz: dass beim Ausströmen zweier Gase aus engen Oeffnungen in dünner Platte sich deren Ausflussgeschwindigkeiten umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren Dichtigkeiten verhalten. Wenn also die Dichtigkeit eines Gases umgekehrt proportional ist dem Quadrat der Ausflussgeschwindigkeit, so ist sie direct proportional dem Quadrat der Zeit, die zu seinem Ausströmen gebraucht wird. Es sei z. B. die Zeit die zum Ausströmen eines gewissen Volums atmosphärischer Luft nöthig ist = 260 Secunden, die zum Ausströmen eines gleichen Volums Leuchtgas = 200 Secunden, so ist, wenn 1 das spec. Gewicht der Luft, x das gesuchte des Leuchtgases ist, $260^2 : 200^2 = 1 : x$ oder $67600 : 40000 = 1 : x$ und $x = 0,591$.

Es ist aber noch für den Fall, dass das Leuchtgas eine andere Temperatur als die Luft hatte, eine Correctur anzubringen.

T sei das Volum der Gase, bei gleicher Temperatur gedacht. Das Leuchtgas wird aber bei einem veränderten Temperaturstande von $\pm$ t° C. das Volum $1 \pm t^0 \times 0,00367$ einnehmen.

Die Correctur ist in folgender Weise einzuführen:

$$67600 \times (1 \pm t^0 \times 0,00367) : 40000 = 1 : x.$$

Es sei $t^0 = + 5^0$ C., so ist im obigen Beispiele

$$67600 \times (1 + 5 \times 0,00367) : 40000 = 1 : x,$$

das ist $68840 : 40000 = 1 : 0,581$.

Der Apparat*) ist folgendermaassen beschrieben:



Fig. 94.

Fig. 94 *A* ist eine cylinderförmige Glasröhre von 4 cm innerem Durchmesser und etwa 48 cm Länge. Das obere Ende derselben ist in einen Messingdeckel eingekittet, durch welchen das Einströmungsrohr *a* einmündet und der in seiner Mitte das Ausströmungsrohr *b* trägt, während zugleich ein Thermometer durch ihn hindurchgeht und mit seiner Kugel in den Cylinder hineinreicht. Das Einströmungsrohr ist ein Messingrohr von 4 mm lichter Weite, oberhalb des Deckels umgebogen und mit einem Hahne versehen. Es wird durch einen übergeschobenen Gummischlauch mit der festen Gasleitung in Verbindung gebracht. Das Ausströmungsrohr *b* ist 15 mm weit und oben mittelst einer Platte von Platinblech geschlossen. Im Centrum dieser Platte befindet sich eine mittelst einer feinen Nadel hergestellte und nachher ausgehämmerte Oeffnung, welche dem Gase als Ausströmungsöffnung dient. Das Rohr hat einen Hahn, durch welchen einmal der Cylinder abgeschlossen, zweitens die Verbindung zwischen dem Cylinder und der Ausströmungsöffnung, drittens die Verbindung zwischen dem Cylinder und der atmosphärischen Luft hergestellt werden kann. *B B* ist ein cylindrisches Gefäss von 13 cm innerer Weite, welches so weit voll Wasser gefüllt wird, dass dieses bis nahe an den obern Rand tritt, sobald der Cylinder mit Luft oder Gas gefüllt in denselben hineingebracht wird.

Dieser Wasserstand ist durch eine Marke am Glase bezeichnet. Der innere Cylinder hat 2 Marken c, c_1, deren Entfernung von einander 30 cm

*) Er ist zu beziehen von *N. H. Schilling* in München zum Preise von 45 M.

beträgt und von denen c um 6 cm vom untern Rande des Cylinders entfernt ist.

Die Manipulation mit dem Apparate ist folgende: Man taucht zunächst den mit atmosphärischer Luft gefüllten Cylinder A in das mit Wasser gefüllte Gefäss B ein und stellt es auf den Boden desselben vertical auf. Wenn man den innern Cylinder von recht massivem Glase herstellt, so erreicht man den Vortheil, dass er vermöge seiner eignen Schwere steht, während man ihn sonst niederhalten muss. Das Wasser wird bis zu einer gewissen Höhe in den Cylinder eintreten, aber noch unterhalb der Marke c bleiben. Nun öffnet man den Hahn im Ausflussrohre, so dass die Luft aus der Oeffnung in der Platinplatte entweicht. Das Wasser tritt langsam in dem Messcylinder in die Höhe. Sobald es die Marke c passirt, fängt man nach einer Secundenuhr zu beobachten an. Der Markenstrich c sowohl wie c_1 soll horizontal um die ganze Glaswandung herumgehen, um schärfer beobachten zu können, was um so nothwendiger ist, als man durch eine Wasserschicht hindurch sehen muss. Die Luft braucht etwa 5 Minuten, bis sie zur Marke c_1 aufsteigt, der Zeitpunkt, wo sie die Marke passirt, wird wieder notirt; zugleich wird der Stand des Thermometers abgelesen, der Ausflusshahn geschlossen und die erste Beobachtung ist fertig. Weiter wird zunächst die Verbindung des Einflussrohres mit der Gasleitung durch ein Kautschukrohr hergestellt, der Einlasshahn geöffnet und Gas eingelassen, indem man den Cylinder mit der Hand langsam aus dem Wasser heraushebt. Ist er beinahe gefüllt, so giebt man dem Auslasshahne die Seitenstellung, welche die Verbindung des Cylinders mit der atmosphärischen Luft herstellt, und treibt den ganzen Inhalt durch diese Oeffnung hinaus, indem man den Cylinder wieder in das Wasser eintaucht. Dieses Füllen und Leeren wiederholt man mehreremal, um alle atmosphärische Luft, die vom ersten Versuche oberhalb des Wasserspiegels übrig geblieben war, zu entfernen. Dann füllt man noch einmal, schliesst den Auslasshahn und stellt den Cylinder wieder auf den Boden des Gefässes. Nach Oeffnen des Auslasshahnes strömt das Gas aus der Oeffnung in der Platinplatte aus, ebenso wie vorher die atmosphärische Luft. Man beobachtet wieder die Zeitpunkte, wo das Wasser die beiden Marken c und c_1 passirt, notirt den Thermometerstand und hat damit die zur spec. Gewichtsbestimmung nöthigen Daten gesammelt.

2) Der Apparat von *Lipowitz* (Fig. 95, S. 662) besteht nach der von ihm gegebenen Zeichnung und Beschreibung aus einem Cylinder von Weissblech schwerster Sorte, hat einen Durchmesser von 10 cm und eine Höhe von 12 cm. Bei a befindet sich ein kurzes, heberförmig nach innen gebogenes, an beiden Enden offenes Blechröhrchen von 0,5 cm Durchmesser und bei b ein ebensolches, welches gerade und 2 cm lang ist. Beide Röhrchen sind mit kurzen, etwa 2 cm langen Kautschukschläuchen versehen, welche einen Schluss durch

Quetschhähne haben. Jeder Quetschhahn besitzt ausserdem einen zweiten aufgezogenen Gummiring, um durch Heraufziehen desselben auf die beiden Druckklappen die Hähne beliebig offen zu halten.



Fig. 95.

Bei *c* ist ein zu einem Häkchen umgebogener Draht angelöthet, mit dem der ganze Cylinder an das Ende *d* einer Waage aufgehängt werden kann, wie die Zeichnung andeutet. Wenn man den Inhalt des Cylinders an atmosphärischer Luft bei einer bestimmten Temperatur nach Maass oder Gewicht kennt, so ist einleuchtend, dass derselbe zur Bestimmung des Gewichtes anderer Gasarten, welche das Metall nicht angreifen, leicht benutzt werden kann.

Um den Cylinder ganz trocken zu haben, wird nach Oeffnung der beiden Hähne durch denselben ein Strom gut getrockneter Luft bei einer Stubentemperatur von etwa 15° C. mittelst eines Aspirators durchgezogen. Dieser Process wird so lange fortgesetzt, bis der Cylinder, mit seiner ganzen Armatur an einer empfindlichen Waage aufgehängt, bei wiederholter Wägung constantes Gewicht beibehält. Dieses Gewicht wird notirt und nun aus Marmor entwickelte, durch Schwefelsäure vom Wassergehalte befreite Kohlensäure so lange durchgeleitet, bis keine weitere Gewichtszunahme beim fortgesetzten Durchleiten der Kohlensäure wahrgenommen werden kann.

Aus dem Mehrgewichte des Cylinders ist es nun leicht, den Inhalt desselben an Kohlensäure und an Luft zu bestimmen. Der Unterschied der spec. Gewichte der Kohlensäure und Luft ist:

$$1,5202 - 1,0000 = 0,5202.$$

Wog der Cylinder bei gleicher Temperatur mit trockner Kohlensäure gefüllt 0,586 Grm. mehr als vorher, da er gefüllt war mit trockner atmosphärischer Luft, so lässt sich der wirkliche Inhalt der trocknen Kohlensäure leicht aus der einfachen Proportion finden:

$$0,5202 : 1,5202 = 0,586 : x,$$

$$x = 1,712 \text{ Grm. Kohlensäure.}$$

Zieht man hiervon das Mehrgewicht des mit Kohlensäure gefüllten Cylinders ab, so verbleibt der Gewichtsinhalt des Cylinders an trockner atmosphärischer Luft, also:

$$1,710 - 0,586 = 1,126 \text{ Grm. atmosph. Luft.}$$

Ist somit irgend eine Gasart in genügender Menge vorhandeu, so ist es leicht, deren spec. Gewicht mit diesem Apparate zu bestimmen. Man hat nur Rücksicht zu nehmen, das dies stets bei derselben Temperatur

und wo möglich bei gleichem Barometerstande geschieht. In der Praxis, z. B. zur Bestimmung des spec. Gewichtes vom Leuchtgase, braucht man, wenn die Temperatur des Zimmers stets + 15° C. gehalten wird, eine Temperaturverschiedenheit des im Metallcylinder befindlichen Gases nicht zu fürchten und es scheint die Anbringung eines Thermometers, welches das Gewicht unnütz vermehren würde, für praktische Zwecke überflüssig zu sein. Hat man ein für allemal den Inhalt des Cylinders an trockner Luft auf demselben durch Eingraviren vermerkt, und hütet man sich, die Form des Cylinders durch äussere Beschädigung zu verändern, so wird man jederzeit das spec. Gewicht der Gase bestimmen können. Wie dies zu bewirken, wird ein Beispiel am besten lehren.

Der Cylinder wird an einer gut ziehenden Waage tarirt, dann lässt man das Gas einströmen. Ist das Gas leichter als atmosphärische Luft, so leitet man es durch *a* ein, ist es hingegen schwerer, so lässt man es durch *b* eintreten. Nach einiger Zeit der Durchleitung schliesst man die Quetschhähne und wägt den Cylinder, leitet wieder durch und wägt aufs Neue. Hat bei wiederholter Wägung keine Zu- oder Abnahme des Gewichtes stattgefunden, so kann man sich überzeugt halten, dass der Cylinder ganz von der durchgeleiteten Gasart gefüllt sei. War durch den Cylinder Leuchtgas gegangen und zeigte er bei wiederholtem Wägen ein bleibendes geringeres Gewicht von 0,567 Grm., so ist:

$$1,126 - 0,567 = 0,569 \text{ Grm.}$$

das Gewicht des im Cylinder enthaltenen Leuchtgases und nach der Proportion:

$$1,126 : 0,569 = 1 : x$$

ist $x = 0,4964$ das spec. Gewicht desselben.

Einige Vorsichtsmaassregeln und Gebrauchsmethoden sind noch zu empfehlen:

1) Der Cylinder darf während des Gebrauchs nie mit der blossen Hand angefasst werden und ist stets sorgfältig rein zu halten.

2) Das Schliessen der Hähne muss stattfinden, wenn die Einleitung beendet und bevor die Zuleitung aufgehoben ist.

3) Will man das Gas auf andere Temperaturen berechnen, so darf man nur festhalten, dass sich dasselbe für jeden Grad Celsius um 0,00367 seines Volumens ausdehnt und respective bei abnehmender Wärme um so viel zusammenzieht.

4) Man thut gut, den Apparat beim Nichtgebrauche in einem besonderen Kasten vor Beschädigung zu bewahren.

§ 138. Das **Steinöl, Petroleum,** hat eine ganz ungewöhnliche Verbreitung als Beleuchtungsmittel gefunden, seit so überaus reichliche Vorräthe desselben in Nordamerika entdeckt wurden. Das rohe Petroleum, mögen die Bezugsquellen desselben noch so verschieden sein, ist stets ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, deren Siedepunkte und specifische Gewichte sehr verschieden sind. Weil einige derselben bei schon sehr

verschiedenen Temperaturen flüchtig sind, und deren Dämpfe in Gegenwart von atmosphärischer Luft explosive Gemenge bilden, lässt sich das rohe Steinöl nicht wohl als Beleuchtungsmittel gebrauchen oder bringt in dieser Verwendung grosse Gefahren mit sich. Die raffinirten Oele sind aus dem rohen durch Destillation und Beseitigen des flüchtigen Theiles sowie des dicklichen zu schwer sich verflüchtigenden Rückstandes gewonnen. Die flüchtigeren Oele haben stets ein niedrigeres specifisches Gewicht, als die bei höherer Temperatur siedenden. In der Regel sollte zur Lampenbeleuchtung nur ein Product verwendet werden, das 0,79 — 0,825 spec. Gewicht hat, oder, um einen sicherern Maassstab zu geben, solches, das bei einer Destillationstemperatur zwischen 200 und 300° C. gewonnen wurde. Mit Oelen von verschiedenen Bezugsquellen ergeben sich zwischen gleichen Temperaturgrenzen, die für die Destillation angewandt wurden, Producte die zuweilen nicht die gleichen specifischen Gewichte haben; doch werden sich inmitten der Temperaturen von 200° und 300° die specifischen Gewichte der Producte aus den verschiedensten Rohölen zwischen 0,79 und 0,825 bewegen. Es ist damit, dass ein solches Product zwischen 200 und 300° C. gewonnen wurde, nicht gesagt, dass es erneuter Destillation unterworfen erst bei 200° C. zu sieden beginnen werde. Es wird vielmehr stets eine gewisse Menge von Oelen enthalten, die einen niedrigern Siedepunkt als 200° C. haben, und die Menge solcher wird um so grösser sein, ja rascher die Destillation des Rohöls betrieben wurde. Eine etwas beträchtlichere Menge der leichter flüchtigen Oele wird bewirken, dass auch bei gelinderer Erwärmung als bis zum Siedepunkte leicht unbedeutende Verdunstung stattfinden wird. Je grösser die Menge der verdunstenden Oele bei niedriger Temperatur ist, oder je niedriger die Temperatur ist bei welcher so viel Oeldunst gebildet wird, dass er mit atmosphärischer Luft gemengt sich unter Explosion entzünden lässt, um so gefährlicher wird der Gebrauch eines Leuchtöles sein.

Aus dem Gesagten stellt sich heraus, welches die Fragen sind, die bei Untersuchung von Steinölen praktische Wichtigkeit haben. Es wird sich meistens darum handeln:

a) wie viel brauchbares Leuchtöl von den oben genannten Eigenschaften kann aus einer vorliegenden Sorte rohen Steinöls gewonnen werden?

b) wie verhält sich die Entzündlichkeit eines als Leuchtöl bezeichneten Productes?

In einzelnen Fällen könnte es sich fragen um die Leuchtkraft eines Leuchtöls, um den Paraffingehalt eines rohen Oels, um die Ausbeute an Leuchtgas, die ein solches liefern kann, um Verwendbarkeit von Nebenproducten u. s. w.

Was die Leuchtkraftbestimmung anlangt, so wird diese ganz wie die anderer Leuchtmateriale vorgenommen; die Paraffingehaltsermittelung hat zu geschehen, wie es bei der Fabrication des Paraffin geschieht; die

Leuchtgasproducirbarkeit mit den dem Materiale angepassten Apparaten zur Leuchtgasfabrication, und die Frage nach den Eigenschaften und der Verwendbarkeit der Nebenproducte wird durch directes Probiren, ob bestimmte Zecke damit erreichbar sind, zur Entscheidung gebracht werden müssen.

Ueber die vorwiegend auftretenden Fragen *a*) und *b*) kann Nachfolgendes als Anleitung zur Erschliessung derselben dienen.

a) Um die Producte, die sich bei verschiedenen Siedepunkten ergaben, von einander zu trennen und ihre Mengen zu bestimmen, hat man die Destillation des Rohöles vorzunehmen und die zwischen bestimmten Temperaturgrenzen sich ergebenden Producte getrennt aufzufangen. Es kann dazu eine tubulirte Glasretorte mit eingesenktem Thermometer, die mit einem Abkühlapparate verbunden ist, dienen und die verdichteten Dämpfe können in beliebigen Flaschen aufgefangen, gemessen oder gewogen werden. Wer wiederholt mit derartigen Arbeiten zu thun hat, wird sich am zweckmässigsten den von *Regnault* angegebenen Apparat Fig. 96 anschaffen. Er besteht *A* aus einem cylindrischen Kesselchen von 300 C. C. Inhalt, aus Kupferblech mit Tubulus *a*, worin ein Thermometer *T*, das bis zu 400⁰ C. reicht, so eingesenkt ist, dass der Grad 50 über dem Tubulus steht. *b c* ein an das Kesselchen mit Hartloth angelöthetes Hals. *B* ein verticales Kühlrohr aus Messingblech von der Form eines Stechhebers, verengt von *f* bis *g* und von *e* bis *i*, während der mittlere Theil *f e* weiter ist. Dies Kühlrohr ist in einem Blechcylinder *D*, der die abkühlende Flüssigkeit aufzunehmen hat, befestigt. In *D* mündet unten das angelöthete Trichterrohr *o n* für Zufluss kalten Wassers und oben das Röhrchen *p* für Abfluss des Wassers. An *B* und durch die Wand von *D* hindurchgehend, an beiden durch Löthung verbunden, sitzt ein Röhrchen *d* das um weniges weiter ist, als der Hals *b c* des Kesselchens *A*. Letzteres bleibt sicher genug hängen, wenn der Hals in das Röhrchen *d*, eingesteckt ist. *p p* ist ein Dreifuss, an welchem ein horizontales Blech *h l* befestigt ist, auf welchem ein Kästchen *v* verschiebbar angebracht ist, worin 5 (besser 6—8) Cylinder stehen. *S* eine Spirituslampe an einem Träger befestigt. Der Gebrauch des Apparates ergiebt sich von selbst. Man pipettirt 100 C. C.

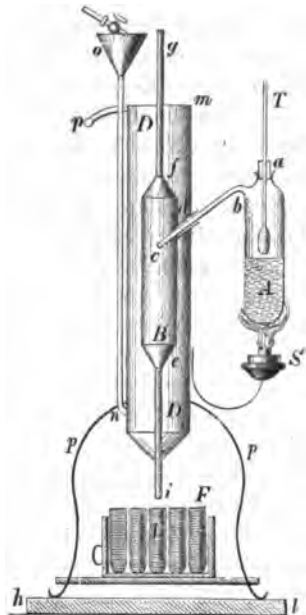


Fig. 96.

des rohen Oeles in den Kessel, erwärmt langsam, kühlt mit Wasser und fängt auf in den untergestellten Glascylindern:

a) was unter 100° C.,
b) - zwischen 100 und 150° C.,
c) - - 150 - 200
d) - - 200 - 250
e) - - 250 - 300
f) - - 300 - 400° C.

übergeht. Sind die Cylinder calibrirt, so kann man sofort die Volume der einzelnen Destillate messen. Hat man auf jeden der Glascylinder sein Gewicht notirt, so kann man durch Abwägen desselben sammt Inhalt und Abzug des leeren Cylinders das Gewicht des Destillates erfahren, und dividirt man mit dem Volum in das Gewicht, so ergiebt sich genau genug das specifische Gewicht des Oeles in dem Cylinder. Wenn das Thermometer langsam steigend die Temperatur 400° erreicht hat, so unterbricht man die Operation durch Löschen der Lampe, giesst den Rückstand im Kessel aus und misst oder wägt ihn.

b) Zur Ermittelung der Explodirbarkeit ist in Nordamerika ein von *Tagliabue* in New-York construirter Apparat im Gebrauch, und eines ganz ähnlichen von *Casartelli* in Liverpool gefertigten bedient man sich in England. Ersterer ist in Fig. 97 in äusserer Ansicht, in Fig. 98 im Durchschnitte abgebildet.

Er besteht aus einem cylindrischen Blechgehäuse, auf einer Seite durchbrochen, für Aufnahme einer Spirituslampe, über welche *B*, ein Wasserkesselchen, eingehängt ist, in das *A*, das mit Steinöl zu füllende Blechgefässe eintaucht. Letzteres hat bei *d* zwei mit Deckeln verschliessbare Oeffnungen; es ist ferner durch den Deckel eingelassen ein Thermometer mit Gehäuse und endlich sitzt auf demselben *F* ein seitlich offenes und oben durchbrochenes Cylinderchen. Man erwärmt das Wasserkesselchen, wodurch die Verdunstung des Oeles bewirkt wird. Die Dünste treten mit Luft gemengt in den Raum *f*, in welchen man durch *e* von Zeit zu Zeit ein brennendes Hölzchen oder Papier einführt, das sobald Dämpfe genug gebildet sind eine kleine Explosion hervorbringt, und beobachtet gleichzeitig am Thermometer die Temperatur, bei welcher dies geschieht.

Es ist zu rathen, den Versuch mit einer zweiten Portion Oel zu wiederholen, da das Resultat sonst zu unsicher wäre.

Der Apparat hat ferner die Einrichtung, dass der Deckel des Steinölgefässes auf die Seite geschoben werden kann, ohne dass das Thermometer aus der Flüssigkeit muss ausgezogen werden. Man kann bei einer solchen Stellung des Deckels den glimmenden Spahn auf die Oberfläche selbst halten, um zu sehen, ob die Flüssigkeit entzündet werden kann, und bei welcher Temperatur sie sich entflammt und fortbrennt.

Die untere Grenze der Explosionstemperatur (Entzündungspunkt der

mit Luft gemischten Petroleumdämpfe) soll nach *Chandler* nicht unter 49° C. liegen, die Flüssigkeit selber soll sich nach *Kuckla* erst bei 80° C. entzünden und fortbrennen.

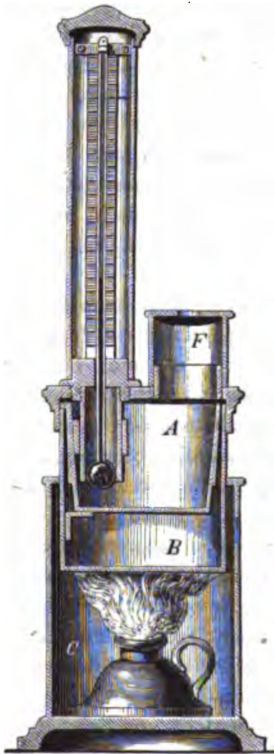


Fig. 97.



Fig. 98.

Nichtsdestoweniger kommen amerikanische Petroleumsorten in den Handel, die schon bei 20 bis 25° C. entzündbare Dämpfe entwickeln, und die 10 bis 12° höher erhitzt ohne Docht fortbrennen. Zur Beurtheilung eines Petroleums oder eines Mineralöles hinsichtlich seiner Explosionsfähigkeit möchte daher die in Hamburg bestehende polizeiliche Verordnung maassgebend sein, wonach ein Petroleum, welches unter 37° C. brennbare Dämpfe entwickelt, nicht in den Handel gebracht werden darf.

Statt das Petroleum direct auf seine Entzündlichkeit zu prüfen, wofür eine Unzahl von Apparaten in Vorschlag gebracht wurden, und bezüglich derer wir auf die Jahresberichte von *Wagner* Jahrg. 1866—1878 oder auf *Jacobsen*'s chem. Repertorium derselben Jahrgänge verweisen,— kann man die Menge leichtflüchtigen Oeles im Petroleum dadurch be-

stimmen, dass man die Spannkraft seiner Dämpfe bei einer bestimmten Temperatur misst. Es kann dies einfach geschehen durch Erwärmen des Oeles in einer zweihalsigen Flasche, durch deren eine Oeffnung eine calibrirte Röhre bis in das Oel hineinragt, während die andere Oeffnung zur Aufnahme des Thermometers dient. Die aus dem Petroleum entweichenden Gase pressen dieses selbst nach Maass ihrer Menge in der calibrirten Röhre empor. Will man die Spannkraft der Dämpfe lieber durch eine Wasser- oder Quecksilbersäule messen, so braucht man nur das Petroleum mit einer genügenden Quantität Wasser oder Quecksilber zu unterschichten und die Messröhre in die untere Schicht eintauchen zu lassen. In Cap. XXIX wird übrigens *Geissler*'s Vaporimeter beschrieben werden, das, obwohl für Bestimmung des Alkohols in Flüssigkeiten bestimmt, ganz gut zur besprochenen Petroleumprüfung benutzt werden kann.

Als Erkennungsmittel von dem Petroleum beigemengten Schieferölen, Torf- oder Braunkohlendestillationsproducten giebt *Hager* die beträchtliche Temperaturerhöhung an (bis 50° C.), die sich beim Mischen solchen Oeles mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure zeigt, während reines Petroleum sich hierbei um höchstens 5° C. erwärmt.

Nicht selten enthalten die Leuchtöle Schwefelverbindungen und besonders Schwefelsäure, von der Reinigung der rohen Oele herrührend. Der Gehalt der letzteren kann nach *Vohl* bis zu 3% steigen. Beim Brennen derartiger Oele entwickeln sich Dämpfe von schwefliger Säure und Schwefelsäure, welche die Umgebung in hohem Maasse belästigen können. Man kann nach *Vohl* einen Schwefelgehalt sehr leicht nachweisen, wenn eine geringe Menge des Oeles in einem Reagenzglase mit einem Stückchen Natrium zum Kochen erhitzt wird. Sind Schwefelverbindungen, Schwefelsäure oder geschwefelte Kohlenwasserstoffe vorhanden, so überzieht sich das Natrium mit einer gelblichen Schicht von Schwefelnatrium und giebt in wässeriger Lösung mit Nitroprussidnatrium die bekannte purpurviolette Färbung. Schwefelsäure wird nachgewiesen und ihrer Menge nach bestimmt durch Schütteln des Oeles mit Wasser, oder mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, Versetzen der separirten wässerigen Lösung mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum.

XXVI. Capitel.

Seife.

§ 139. Wir unterscheiden Schmierseifen (Kaliseifen) von harten Seifen (Natronseifen), und in letzteren wieder die sogenannten gerührten oder gefüllten Seifen von den Kernseifen. Dem organischen Bestandtheile nach lassen sich namentlich zwei Gruppen herausheben: Harzseifen und Fett- oder Oelseifen. Unter letzteren spielen die Hauptrolle die Talgseifen, Olivenölseifen, Cocosnussölseifen und Palmölseifen, ausserdem kommen verschiedene Mischungen der Fettsubstanzen in der Seifenfabrication vor.

Hieraus ergiebt sich, dass bei der Werthbestimmung einer Seife in Betracht kommt:

1) der Trockengehalt, 2) das Verhältniss von Fettsäure zum Alkali, 2) die Natur des Alkali und die der Fettsäure, oder der das Fett vertretenden Substanz, 4) die absichtliche oder unabsichtliche Beimengung fremder unorganischer oder organischer Substanzen.

§ 140. In den häufigsten Fällen beschränkt sich der Consument auf die Kenntniss der Menge des in einer Seife eingeschlossenen Wassers, weil das die gewöhnlichste, fast nicht zu umgehende Beimengung ist, und eine solche, die bekanntlich, ohne das äussere Ansehen, Festigkeit des Productes u. s. w. entsprechend zu ändern, in sehr starkem Verhältnisse darin enthalten sein kann. Es fand z. B. *Gottlieb* in einer castilischen Seife 14,5, dagegen in einer Londoner Cocosnussölseife 73,5 % Wasser; beide waren ganz feste Seifen.

Die Mittel, den Trockengehalt zu bestimmen, sind: 1) Trocknen einer abgewogenen Menge Seife im Luftbade bei 110° C. und 2) Aussalzen, d. h. Eintragen der Seife in gesättigte Kochsalzlösung, wodurch sie sich beim Kochen zu einer festen, wasserarmen Masse zusammenballt, die nach völligem Austrocknen abgewogen werden kann, und den anfänglichen Wassergehalt der Seife durch den Gewichtsverlust zu erkennen giebt. Bei der Aussalzmethode bleibt jedoch der trocknen Seife immer Kochsalz anhaften, wodurch der Wassergehalt zu niedrig gefunden wird.

Bei der Wassergehaltsbestimmung ist darauf zu sehen, dass eine richtige Durchschnittsprobe genommen wird, was unter Umständen schwierig ist, da der Wassergehalt innen und aussen bei den einzelnen Seifenstücken beträchtlich variiren kann. Man nimmt daher von den harten Seifenproben dünne Querschnitte und verwendet zur Wasserbestimmung ca. 5 bis 10 Grm. Ist der Wassergehalt der Seife beträchtlich,

so trocknet man zweckmässig zuerst bei 100° C. und zuletzt erst bei 110° C.; man vermeidet dadurch ein zu starkes Aufblähen der geschmolzenen Seife, wobei leicht ein Uebersteigen derselben stattfindet. Die sich bei dem Trocknen bildenden, dampfgefüllten Blasen werden von Zeit zu Zeit mit einem starken Platindrahte zerrührt, was ohne Verlust geschehen kann und das Austrocknen sehr beschleunigt. Erhitzt man zuletzt kurze Zeit auf 120° C., rührt alsdann nochmals mit dem Platindrahte um und bedeckt hierauf den Tiegel mit einem kalten Uhrglase, so erkennt man das vollständige Austrocknen der Seife daran, dass das Uhrglas mit Wasserdampf nicht mehr beschlägt.

Bei den harten oder festen Seifen ist der Wassergehalt der äusseren Theile, welche unmittelbar mit der Luft in Berührung kommen, geringer als derjenige der inneren Masse; bei den weichen oder Schmierseifen ist dasselbe der Fall, obgleich sehr häufig die äusseren Parthien viel flüssiger und daher wasserreicher erscheinen, was besonders bei der Probenahme zu berücksichtigen ist. Lässt man eine Schmierseife längere Zeit an der Luft stehen, besonders im Sommer, oder stellt man dieselbe über Schwefelsäure in den Exsiccator, so nimmt ihr Gewicht durch Wasserverdampfung ab, nichtsdestoweniger aber zerfliesst sie unter Bildung eines Seifenbreies. Setzt man derselben das verlorene Wasser unter Umrühren wieder zu, so erstarrt sie sofort zu der vorherigen festen Gallerte. Bei der Analyse oder der Wassergehaltsbestimmung der Schmierseifen muss daher die Probe stets aus der Mitte des Fasses genommen werden. Die letzten Wasserantheile hält die Seife beim Austrocknen hartnäckig zurück.

O. Meister (in Zürich) hat sowohl für die Bestimmung des Wassers wie der andern Bestandtheile der Seife, um eine gehörige Durchschnittsprobe zu bekommen, folgendes Verfahren vorgeschlagen. Er löst 80—100 Grm. aus verschiedenen Stellen der Seifentafel in einem Liter Wasser und verwendet für jede einzelne Bestimmung 50—100 C.C. dieser Seifenlösung. Hat man z. B. 80 Grm. Seife in einem Liter Wasser gelöst, und nimmt man z. B. 50 C.C. zur Untersuchung, so würde das 4 Grm. Seife entsprechen. Man dampft diese zuerst behufs Wasserbestimmung im Wasserbade ein, dann in einem tarirten Kolben im Luftbade, indem man dabei auf 130°—140° erhitzt und zur gleichen Zeit einen Luftstrom durchsaugt, der vorher zur Erwärmung um das Luftbad sich windende Bleiröhren passirte. Ist alles Wasser fort, so lässt man unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure erkalten, trocknen, und wägt.

Einige Chemiker ziehen vor, den Feuchtigkeitsgehalt indirect, d. h. durch den Verlust nach Bestimmung und Summirung der andern Bestandtheile zu bestimmen.

§ 141. **Die chemische Untersuchung der Seifen** kann mehr in der Art einer genauen chemischen Analyse stattfinden, oder sie kann sich auf einzelne Bestandtheite, d. h. deren Mengebestimmung beschränken,

wozu ein kurzes für den Techniker passendes Verfahren erwünscht sein muss. Wir stellen mehrere Methoden nebeneinander, dem Bedürfnisse es überlassend, welche man vorzuziehen hat.

Der Fettgehalt der Seife wird gefunden durch Zerlegen derselben mit einer Säure. 6—10 Grm. Seife, theils aus dem Innern der Stücke, wo mehr Feuchtigkeit vorhanden, theils vom mehr ausgetrockneten Rande genommen, um dem mittleren Feuchtigkeitsgehalte näher zu kommen, werden in einer Porzellanschale mit ihrem 20—30 fachen Gewichte 12fach verdünnter Schwefelsäure übergossen und so lange auf einer Lampe erwärmt, bis das Fett klar obenauf schwimmt. Das Fett von Oelseifen scheidet sich rascher aus als dasjenige von Talgseifen, es ist ersteres zudem sehr schwierig ohne Verlust von der darunter befindlichen Flüssigkeit zu trennen, da es nicht vollkommen erstarrt. Man hilft sich durch Zusatz von etwa 6—10 Grm. gut getrockneten, genau abgewogenen weissen Wachses oder Stearinsäure, Erwärmen und Zusammenschmelzenlassen derselben mit dem Fette. Die Fettmasse stellt jetzt eine zusammenhängende, nach dem Erkalten harte Scheibe dar, die mittelst eines Spatels sich von der Flüssigkeit und der Wand der Schale leicht abheben lässt.

Es ist jedoch vortheilhaft vorher das saure Wasser abzugiessen, den Fettkuchen nochmals, aber diesmal mit reinem Wasser, zu schmelzen und wieder erstarren zu lassen.

Den Fettkuchen legt man nun auf ein Filter und wäscht ihn mit destillirtem Wasser so lange ab, als dies noch Schwefelsäure aufnimmt, d. h. die Reaction auf Chlorbaryum zeigt.

Das Trocknen des Fettkuchens geschieht unter einer Glocke neben einem Gefässe mit Schwefelsäure (am besten, jedoch nicht nothwendigerweise über der Luftpumpe), bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet.

Vom Gesammtgewichte desselben wird zunächst das des Wachses oder Stearins abgezogen. Der Rest stellt das Hydrat der Fettsäure oder Fettsäuren, falls man nicht mit Harzseifen zu thun hatte, dar. Die Talgsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäurehydrate haben einen nahezu gleichen Wassergehalt, der zu vorliegendem Zwecke genau genug zu 3,25 % angenommen werden kann. Von dem gefundenen Fettsäuregewichte werden daher 3,25 % in Abzug gebracht und der Rest als wasserfreie Fettsäure in die Zusammenstellung der Analyse aufgenommen. (Bei vielen Seifenanalysen geschieht nicht der Abzug des Wassers, sondern es ist das Fett als Hydrat in die Analyse gestellt; ein Umstand, auf den man bei Beurtheilung der Resultate zu achten hat).

Der Zusatz von Wachs oder Stearinsäure nimmt die Möglichkeit hinweg, die physikalischen Eigenschaften des abgeschiedenen Fettes näher zu prüfen. Es kann aber die Schmelzpunktbestimmung des Fettes einigen Anhaltepunkt über die Beschaffenheit und Abkunft des Fettes bieten. Von Interesse ist namentlich diese Bestimmung, wenn es sich z. B. um

die Frage handelt, ob zwei vorliegende Seifenproben gleich oder verschieden seien.

Das Bestimmen des Schmelzpunktes fester Fette geschieht durch Zerlegung einer kleineren Menge Seife mit Säure in einem grösseren Reagenzcylinder, Abscheiden des Fettes und Füllen einiger feinausgezogenen Haarröhrchen mit der noch warmen Flüssigkeit durch Ansaugen. Erkaltenlassen der Masse und Befestigen mehrerer dieser gefüllten Röhrchen an die Kugel eines Thermometers, das mit den Fettbehälterchen in ein Glas Wasser eingesenkt wird, Erwärmen des Wassers über einer Lampe unter stetem Umrühren und Beobachten des Temperaturgrades, bei welchem das Fett durchsichtig wird, und desjenigen, bei welchem es wieder feste Theilchen ausscheidet, giebt den gewünschten Aufschluss mit möglichster Schärfe.

O. Meister schlägt zur Bestimmung der Fettsäure folgendes Verfahren vor. Von der in oben angegebener Weise zur Erhaltung einer richtigen Durchschnittsprobe bereiteten Seifenlösung nimmt er wieder 50 C.C., zersetzt dieselbe durch überschüssige verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure und schüttelt mit Schwefelkohlenstoff im Scheidetrichter aus; dann verjagt er den Schwefelkohlenstoff und trocknet die bleibende Oelsäure im Wasserstoffstrome (zur Verhinderung einer Oxydation) völlig aus; die letztere Operation sammt dem darauf folgenden Wägen geschieht in einem tarirten Fläschchen.

Folgendes Verfahren der Fettsäurenbestimmung ist schnell ausgeführt und giebt gute Resultate. In einem Kölbchen von 50 C.C. Inhalt werden ca. 5 Grm. Seife mit 10 C.C. gewöhnlicher Salzsäure und ungefähr 25 C.C. Aether übergossen, das Kölbchen mit einem Korke verschlossen und das Ganze so lange geschüttelt, bis die Seife vollständig zersetzt ist. Hat sich nicht alles klar gelöst, sondern haben sich flockige oder schleimige Massen in erheblicher Menge abgeschieden, so wird das Ganze filtrirt, was bei einiger Vorsicht und Uebung auch mit der Aetherschicht allein geschehen kann, indem man die Salzsäureschicht im Kölbchen wiederholt mit geringen Mengen Aether nachwäscht und mit derselben Aethermenge auch das Filter auswäscht. Das Filtrat oder, wenn sich bei der Zersetzung der Seife nur kleine Mengen fremder Körper ausschieden, der ganze Inhalt des Kölbchens wird jetzt in ein Bürettenrohr von minmindestens 100 C.C. Inhalt gebracht, welches unten durch einen Quetschhahn verschlossen ist und einige C.C. Wasser enthält. Nachdem die Aetherschicht sich scharf getrennt hat, wird die untere wässerige Schicht abgelassen und durch frisches Wasser ersetzt, welches oben in die Bürette eingegossen, den Aether durchfliesst und ihn von der Salzsäure befreit. Nachdem das Auswaschen einigemale wiederholt ist, wird der Aether in einer Platinschale auf dem Wasserbade verdampft und etwaige zurückbleibende Wassertröpfchen, durch ein- oder zweimaliges Zufügen von 1 C.C. 90procentigem Alkohol und Erhitzen auf dem Wasserbade, rasch

verflüchtigt. Nach dem Erkalten werden die Fettsäuren gewogen, die dann noch auf ihre weiteren Eigenschaften geprüft werden können. Der bei der Butter (Seite 628) zur Bestimmung der Fettsäuren angegebene Auswaschapparat kann hier ebenfalls sehr gut Verwendung finden. In diesem Falle unterbleibt das Waschen mit heissem Wasser und genügt es vollständig solches mit kaltem Wasser vorzunehmen.

Ein weniger genaues, aber für die gewöhnlichen Fälle ausreichendes Mittel zur Fettgehaltsbestimmung der Seifen ist von *Buchner* vorgeschlagen worden. Er misst die Schicht des abgeschiedenen Fettes anstatt zu wägen.

Zu diesem Ende bediente er sich eines Kölbchens mit langem, nicht zu weitem und in $^1/_5$ C. C. durch eine von unten nach oben gehende Scale eingetheiltem Halse. In dasselbe bringt er etwa 10 Grm. Seife, dazu verdünnte Salzsäure und erwärmt. Ist die Zerlegung vollständig erfolgt, so wird mit lauem Wasser aufgefüllt, bis die Grenze zwischen der wässerigen und fetten Schichte auf den Nullpunkt der Scale oder etwas über denselben fällt. Nachdem man bis zur Zimmertemperatur hat erkalten lassen, liest man die Höhe der Fettschicht ab. Es kann zur Vergleichung des Fettgehaltes verschiedener Seifen das schon von Wichtigkeit sein, dass man die ausgeschiedenen Fettmassen ihrem Volumen nach kenne. Annähernd lässt sich auch das Gewicht des Fettes dadurch ermitteln, dass man die Anzahl Cubikcentimeter, welche die Fettschichte misst, mit dem spec. Gewichte des Fettes multiplicirt. Das letztere ist zu etwa 0,92 — 0,95 anzunehmen, je nach der Natur des Fettes. 0,93 als Mittelzahl zu nehmen wird ziemlich entsprechen, da häufig Fettmischungen in den Seifen vorkommen.

Ein ähnliches, ebenfalls nur annähernde Schätzung gewährendes Verfahren ist von *Cailletet* angegeben worden, der 10 Grm. Seife mit 10 C. C. titrirter Schwefelsäure und 20 C. C. Terpentinöl in einer 50 C. C. fassenden und in 0,5 C. C. eingetheilten Glasröhre schüttelt und die Volumenvermehrung des Terpentinöls misst. Es soll bei dieser Methode sich der Vortheil ergeben, dass Harz sich nicht oder nur sehr wenig in Terpentinöl löse und als eine untere Schichte unter demselben sich abscheide.

Bei der von *Pons* angegebenen Methode der Werthbestimmung von Seife wird die Qualität der Seife bemessen nach ihrem Gehalte an Fettsäure respect. nach ihrem »Enthärtungsvermögen«; das Princip des *Clark*schen Härtebestimmungsverfahrens umkehrend, beurtheilt man also Werth und Wirksamkeit einer Seife nach dem Vermögen Wasser von bekannter Härte »weich« zu machen (die erdigen Salze als fettsaure Verbindungen zu fällen; siehe Untersuchung des Wassers S. 102).

Pons vergleicht die zu untersuchenden Seifen mit einer Musterseife, als welche er Marseillerseife von folgender Zusammensetzung annimmt:

Natron	6 %
Fettsäure	64 %
Wasser	30 %
	100 %

1 Grm. dieser Seife würde genau nach der Rechnung von 0,1074 Grm. Chlorcalcium oder von 0,2532 Grm. salpetersaurem Baryt neutralisirt werden. Eine Lösung von 1,074 Grm. $CaCl_2$ in einem Liter destillirtem Wasser und eine Lösung von 10 Grm. Normalseife in 100 C. C. Alkohol, die ebenfalls auf 1 Lit. verdünnt worden ist, werden sich daher beide exact in gleichen Volumina neutralisiren; ein kleiner Ueberschuss von Seifenlösung wird den charakteristischen Schaum hervorrufen. Man operirt folgendermaassen.

Man wägt 10 Grm. der zu analysirenden Seife, von allen Stellen der Tafel genommen; löst dieselben in 100 C. C. Alkohol (von 85 %) auf, trennt eventuell von erdigen und unlöslichen Bestandtheilen durch Decantiren und Filtriren und verdünnt mit destillirtem Wasser bis auf 1000 C. C. Mit dieser Lösung titrirt man aus einer Quetschhahnbürette in gewohnter Weise die normirte Chlorcalciumlösung, von der man 10 C. C. mit ca. 20 C. C. destillirtem H_2O in einer gut schliessenden Stöpselflasche vermischt hat. Hätte man zur Erreichung der Endreaction z. B. 10 C. C. Seifenlösung gebraucht, so hätten wir eine Seife derselben Wirksamkeit wie die Typusseife; waren 20 C. C. erforderlich, so ist die Seifenprobe halb so viel werth wie die Normalseife u. s. w.

Zweckmässig kann zur Bestimmung der Oelsäure z. B. auch titrirte Bleinitratlösung angewendet werden; die letztere fällt aus der Seifenlösung Bleioleat, und ein genügender Zusatz könnte z. B. durch Iodkalium (Bildung von rothgelbem PbI_2) controlirt werden. Die zu untersuchende Seife wird dabei jedoch zweckmässig in Alkohol gelöst, um zum Voraus allenfalls vorhandenes $NaCl$ oder Na_2SO_4 abzutrennen; solche würden in die wässerige Lösung gehen und später ebenfalls Bleilösung beanspruchen.

Die angeführten titriranalytischen Verfahren der Seifenbestimmung möchten wohl wegen ihrer Kürze und Einfachheit für Zwecke der Technik empfohlen werden. Es ist jedoch hierbei vorausgesetzt, dass man es mit einer Seife zu thun hat, welche kein freies, nicht mit Fettsäure verbundenes Alkali enthält.

Ob unverseiftes Fett vorhanden sei, ist nicht leicht mit aller Bestimmtheit zu entscheiden, und noch weniger leicht lässt sich dasselbe seiner Menge nach genau bestimmen. Angezeigt wird neutrales Fett durch den Griff der Seife, indem sie sich fettig anfühlt, ausserdem durch die Schwierigkeit, klare Lösungen zu erhalten. Kalt bereitete Seifen enthalten nicht selten unverseiftes Fett. Man empfiehlt Fällen einer Seifelösung mit Chlorcalcium zur Bildung einer Kalkseife, Auswaschen derselben auf einem Filter, Trocknen und Behandeln mit Aether

in einem Kölbchen, wodurch das Neutralfett aufgelöst werden soll. Zu bemerken ist, dass hierbei immer auch etwas ölsaurer Kalk in die Lösung geht, so dass man durch Verdunsten des Aethers die Menge des Neutralfettes nicht genau bestimmen kann.

In Natronseife lässt sich nach *Bolley* das unverseifte Fett bestimmen, indem man die erstere mit Benzol oder mit Petroleumäther behandelt, worin die Natronseife sozusagen unlöslich ist, während das unverseifte Fett sich darin löst. Die zu untersuchende Seife muss jedoch zuvor durch Trocknen bei 100° vom grössten Theile ihres Wassers befreit worden sein. Die zum Extrahiren der Seife angewandten flüchtigen Oele, wie sie im Handel vorkommen, müssen zuerst umdestillirt werden, und vom Benzol wie vom Petroleumnaphta gebraucht man nur den Theil, der unter 85° bis 86° C. übergeht. Man verhütet dadurch, dass beim nachfolgenden Abdampfen auf dem Wasserbade höhersiedende Bestandtheile der flüchtigen Oele zurückbleiben und das Gewicht des ausgezogenen Fettes fälschlich erhöhen. Man digerirt längere Zeit in einem Kolben unter Benutzung des Rückflusskühlers, filtrirt, destillirt das Lösungsmittel ab und wägt den getrockneten Rückstand, der das unverseifte Fett darstellt.

§ 142. Das Alkali der Seife ist Natron, oder Kali, oder eine Mischung beider. Es kann somit ebensowohl die Frage nach der Art, als die nach der Menge des Alkali entstehen.

In einer Seifenlösung, aus der man durch Salzsäure die Fettsäure abgeschieden hat, lässt sich durch die in Cap. III, S. 77 und 78 angegebenen Mittel erkennen, ob Kali oder Natron oder beide vorhanden seien; über die quantitative Bestimmung derselben, wenn beide vorkommen, giebt Cap. VII. B. S. 193 und ff. Aufschluss.

Handelt es sich nur um die Mengebestimmung eines der beiden Alkalien, so ist diese alkalimetrisch vorzunehmen. In Cap. VII. C. finden sich die nöthigen Anweisungen. Es sei hier indessen noch das bemerkt, dass man einen Ueberschuss von Normalsäure zur Zerlegung der Seife anwenden und nicht direct den Alkaligehalt durch Zutröpfeln der Normalsäure aus der Bürette bestimmen soll. Geht die Zerlegung nicht leicht genug von statten, so kann mit etwas Weingeist nachgeholfen werden, indem man die Seife löst, so dass sie viel leichter zerlegbar wird. Erwärmen oder gar Kochen ist zu unterlassen. Nach dem Abscheiden des Fettes und Abwaschen desselben wird die saure Flüssigkeit sammt den Nachspülwassern in ein Becherglas gebracht und mit Normalalkali zurücktitrirt. Der Versuch und die Berechnung der Resultate wird ganz wie bei anderen alkalimetrischen Operationen ausgeführt. Es versteht sich von selbst, dass die Flüssigkeit, welche man bei Abscheidung des Fettes und zu dessen Bestimmung nach dem vorigen Paragraph erhält, ebenfalls zur alkalimetrischen Untersuchung dienen kann, wenn man bei ihrer Gewinnung die angegebenen Vorsichtsmaassregeln angewandt hat.

Will man das Alkali in der Seife direct mit Normalsäure bestimmen,

so fällt das Resultat leicht zu niedrig aus, dadurch nämlich, dass sich doppeltfettsaures Alkali bildet und die Flüssigkeit also schon einen schwachsauren Charakter besitzen kann, ohne dass die Seife vollständig zersetzt ist.

O. Meister giebt bei seiner alkalimetrischen Bestimmung der Seife dem neuen Farbstoffe Eosin als Indicator den Vorzug vor dem Lacmus. Durch ein paar Tropfen der verdünnten Eosinflüssigkeit färbt sich die Seifenlösung schön roth; durch den Einfluss freier Säure klärt sie sich und zwar ist die Entfärbung eine momentane, wodurch die Erkennung eine viel schärfere ist, als beim allmählichen Umschlage der Lacmustinktur. Auf ähnliche Art verhält sich übrigens auch Brasilin oder Fernambukholztinktur.

Es kann aber auch folgender Weg zur Bestimmung der Alkalien eingeschlagen werden. Man bringt die abgewogene Seife in kleinen Portionen in einen Platintiegel, verbrennt das Organische mit der Vorsicht, dass nichts übersteige und behandelt die Asche, die aus dem Tiegel ausgespült worden, nach den Vorschriften der Alkalimetrie.

Bei dieser letzteren Methode muss jedoch der Umstand berücksichtigt werden, dass die Seife oft Alkalisulfat (von der Seifensiederlauge her) enthält. Durch die organische Substanz würde das Sulfat bei der Einäscherung zu Schwefelalkali reducirt werden, welch letzteres bei der späteren Titration ebenfalls Säure beansprucht. Leicht lässt sich dies jedoch verhüten, indem man den weissgebrannten Seifenrückstand mit einigen Tropfen einer Kaliumchloratlösung befeuchtet, wieder trocknet und dann schwach glüht, wodurch alles $Na_2 S$ wieder in $Na_2 SO_4$ zurückgeführt wird.

Die Lösung der Seifenasche, erhalten ohne Anwendung von Kalichlorat, kann ferner dienen zur qualitativen wie zur quantitativen Analyse auf Verunreinigungen der Alkalien, wie Chlornatrium, schwefelsaures Alkali, oder auf absichtliche Zusätze, wie Kieselgallerte u. s. w.; wie ersteres zu geschehen hat, ist in Cap. III. nachzusehen. Die quantitative Bestimmung von Chlor, Schwefelsäure, Kieselsäure etc. findet sich in den betreffenden Capiteln angegeben.

Freies Alkali, d. h. Aetzkali, Aetznatron oder kohlensaures Salz, das nicht an die Fettsäure durch den Verseifungsprocess gebunden wurde, lässt sich auf einem der folgenden Wege nachweisen.

Stein hat zur Erkennung freien Alkalis in der Seife Quecksilberchlorid ($Hg Cl_2$) in Vorschlag gebracht und dasselbe dem früher angewandten Calomel ($Hg_2 Cl_2$) in manchen Beziehungen vorgezogen. So kann es erstlich in Lösung angewendet werden, und auf der anderen Seite lässt sich die Seife im festen Zustande, ohne sie zu lösen, prüfen, indem man einfach die frische Schnittfläche mit dem Reagens betupft. Mit neutralen Seifen bildet das Quecksilberchlorid dabei eine weisse, fettsaure Verbindung, während bei Anwesenheit von viel freiem Alkali gelbes Quecksilberoxyd gebildet wird. Bei Gegenwart von wenig Alkali bildet

sich eine rothbraune, basische Quecksilberoxydverbindung. Die angegebene Reaction ist jedoch nicht allzu empfindlich, z. B. wirkt eine Lösung, die auf 1666 Theile 1 Thl. Kali enthält, nicht mehr auf $HgCl_2$ ein, ebensowenig eine Lösung von 1 Thl. Na_2CO_3 in 1200 Thln. H_2O. So lässt sich freies Alkali in der Harzseife, wie sie in der Papierfabrication gebraucht wird, nicht wohl mit $HgCl_2$ erkennen, und ist an Stelle davon als weit empfindlicher das salpetersaure Quecksilberoxydul ($Hg_2N_2O_6$) empfohlen worden. In einer Lösung von 1 Thl. Kali in 3332 Thln. H_2O erzeugte dieses Reagens noch einen deutlich bemerkbaren Niederschlag von Quecksilberoxydul. Hierbei ist jedoch eine Erhitzung der Flüssigkeit zu vermeiden, da sonst das harzsaure Quecksilberoxydul eine Zersetzung erleiden und ebenfalls schwarzes Quecksilberoxydul abscheiden würde.

Die Erkennung von freiem Alkali in der Seife kann in vielen Fällen von Wichtigkeit sein, z. B. gerade für Anwendung in der Seidenfärberei; indem bekanntlich der Seidenfaden unter alkalischem Einflusse sehr an Festigkeit leidet.

Die Quantität freien Alkalis geht aus zwei schon gemachten Bestimmungen hervor, nämlich aus der Bestimmung der allgemeinen Alkalinität und der Fettsäure. Der Ueberschuss des totalen Alkalis über das an Fettsäure gebundene ist freies Alkali oder Alkalicarbonat.

Ausserdem lässt sich das Alkali quantitativ durch »Aussalzen« bestimmen, indem man dabei auf folgende Art verfährt.

Eine abgewogene Menge der Seife wird mit destillirtem Wasser in Lösung gebracht, die Lösung braucht nicht ganz klar zu sein, doch sollen nicht Seifenklümpchen in ihr bemerkt werden können. In diese wird in kleineren Portionen festes Kochsalz eingetragen, wodurch die Seife gerinnt und sich abscheidet, während das unverbunden gewesene Alkali in der Kochsalzlösung bleibt. Der Zusatz von Kochsalz wird so lange fortgesetzt, bis die letzten Portionen sich nicht mehr lösen. Die Kochsalzlösung wird in ein Becherglas gebracht, die Waschwasser vom Abspülen der Seife mit gesättigter Kochsalzlösung hinzugefügt, das Ganze filtrirt und nun alkalimetrisch bestimmt, wieviel Alkali vorhanden ist, nachdem man mit Curcumapapier oder geröthetem Lacmuspapier sich von der Gegenwart des Alkali überzeugt hat.

Sollen in einer Seife freies Aetzalkali und kohlensaures Alkali getrennt bestimmt werden, so kann dieses nach *Morfit* auf folgende Weise geschehen, wobei die Resultate ganz zufriedenstellend ausfallen. 10 Grm. Seife werden in starkem Alkohol unter Erwärmen gelöst, die Lösung durch ein Warmfilter filtrirt und der bleibende Rückstand, welcher alles kohlensaure Alkali enthält, mit warmem Alkohol ausgewaschen. Hierauf wird derselbe auf dem Filter in heissem Wasser gelöst, das Filter gut ausgewaschen und im Filtrate das Alkali titrimetrisch bestimmt. Das alkoholische Filtrat wird mit Kohlensäure behandelt, wodurch das freie Aetz-

alkali in kohlensaures Alkali übergeführt wird und sich nun ebenfalls als in Alkohol unlöslich ausscheidet. Dasselbe wird, wie vorher angegeben, weiter behandelt und ebenfalls titrimetrisch seiner Menge nach bestimmt.

Die Methode beruht darauf, dass sowohl die kohlensauren, als auch die doppeltkohlensauren Salze der Alkalien in Alkohol von 0,9 spec. Gewicht vollkommen unlöslich sind.

Das freie kohlensaure Alkali in einer Seife lässt sich auch sehr gut bestimmen, indem man die Kohlensäure ermittelt, welche aus ca. 10 Grm. Seife durch verdünnte Schwefelsäure unter Erwärmen in Freiheit gesetzt wird. Man bedient sich dazu eines der in Cap. VI. zur Bestimmung der Kohlensäure angegebenen Apparates. Hat man auf diese Weise den Gehalt der Seife an kohlensaurem Alkali ermittelt, und durch Aussalzen den Gesammtgehalt der Seife an kohlensaurem und Aetzalkali, so ergiebt sich aus der Differenz der gefundenen Mengen durch einfache Rechnung leicht der Gehalt an freiem Aetzalkali. Es mag hier bemerkt werden, dass bei einer Kalinatronseife das gefundene freie Alkali stets als Kali und kohlensaures Kali in Rechnung gebracht wird.

Bestimmung von Glycerin (nach *Tissandier*). Man löst eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Seife in siedendem Wasser, zersetzt die Lösung durch verdünnte H_2SO_4 und trennt die ausgeschiedenen Fettsäuren durch Decantation. Die durch Natriumcarbonat genau neutralisirte Flüssigkeit wird im Wasserbade bei 100° zur Trockne abgedampft. Der aus Na_2SO_4 und Glycerin bestehende Rückstand wird mit Alkohol behandelt, welcher nur das Glycerin löst. Man filtrirt, dampft die Flüssigkeit ab, und nimmt das zurückbleibende Glycerin von Neuem mit Alkohol auf, verdampft wieder und wägt den Rückstand, nachdem man sich überzeugt hat, dass er alle Eigenschaften des Glycerins besitzt (süssen Geschmack, Acroleïngeruch beim Erhitzen mit doppeltschwefelsaurem Kali, Bildung von detonirendem Nitoglycerin beim Behandeln mit reiner, concentrirter Salpetersäure u. s. w.)

§ 143. **Verfälschungen und Verunreinigungen der Seife.**

1) Wie der Wassergehalt, der in vielen Fällen absichtlich und in betrügerischer Weise vergrössert wird, bestimmt werden kann, ist oben angegeben.

2) Man mengt den Seifen, namentlich den kaltbereiteten, zuweilen feste, pulverige Substanzen bei, um das Gewicht zu vermehren. Es gehören dahin:

Kieselsäure, Kreide, Thon, Stärkemehl etc. Alle diese Körper bleiben ungelöst zurück, wenn man die der Untersuchung unterliegende Seife mit starkem Weingeiste behandelt. Durch Kochen des Rückstandes mit Wasser wird Stärkemehl verkleistert, oder in eine dickliche Lösung (Emulsion) gebracht und nach dem Erkalten durch einen Tropfen Iodtinctur erkannt. Der Rückstand, aus mineralischen Stoffen bestehend, kann nach Cap. III. näher untersucht werden.

(Bimstein, Sand, Glasstaub etc., in der sogenannten Bimsteinseife, Sandseife etc. können nicht als Verfälschung angesehen werden.)

Stärkezusatz lässt sich auch schnell durch das Mikroskop entdecken an der schaligen Structur der Körner etc.; Kieselguhr würde sich dabei durch die kleinen, oft scharf gezeichneten Diatomeenpanzer zu erkennen geben.

3) Gelatinöse Materien. Es fanden sich Thonerdehydrat, thierische Gallerte, gallertförmige Kieselsäure, Tragantschleim, Carraghen u. s. w. Auch diese Stoffe bleiben in heissem Weingeiste ungelöst zurück. Nach dem Abgiessen der Seifelösung und mehrmaligem Behandeln des gallertartigen Rückstandes mit Weingeist lässt sich die Leimsubstanz mit heissem Wasser ausziehen. Die heisse, wässerige Lösung desselben wird gelatinös oder doch dicklicher beim Erkalten, sie trübt sich durch Zusatz von Galläpfelaufguss und hinterlässt beim Abdampfen einen Rückstand, der unter Ausstossen eines thierisch brenzlichen Geruches verbrennt. Tragantschleim zeigt nicht das letztere Verhalten und ist in Wasser nicht ganz löslich.

Kieselsäure und Thonerde in Gallertform lösen sich in starker Salzsäure. Beim Abdampfen der Lösung bis zur Trockne bei 100° C. scheidet sich die Kieselsäure unlöslich aus, während durch Uebergiessen mit Salzsäure und destillirtem Wasser Chloraluminium in Lösung übergeht, in welcher die Alaunerde nachgewiesen werden kann.

Anstatt thierischen Leims wird der Seife zuweilen eine Flüssigkeit beigemischt, die man durch Digestion von Knochenmehl mit ätzenden Alkalien in der Hitze erhält. In diesem Falle ist die Leimsubstanz in Alkohol etwas löslich, und es lassen sich die übrigen Bestandtheile der Knochen — phosphorsaure Kalkerde — in dem Rückstande, den der Weingeist gelassen hat, nachweisen.

4) Alkalische Lösungen von Kieselsäure (Wasserglaslösung) oder Harzen (Harzseifen) finden sich ebenfalls zuweilen als Zusatz zu Fettseifen. Wird eine wässrige Lösung kieselhaltiger Seife mit einer Säure zersetzt, so scheidet sich die Kieselgallerte am Boden der Flüssigkeit ab, während das Fett obenauf schwimmt. Sammeln des in der salzigen Flüssigkeit suspendirten oder am Boden derselben abgeschiedenen Körpers auf einem Filter, Auswaschen, Trocknen und Erhitzen giebt Aufschluss über seine Menge.

Will man genauer operiren, so bringt man die filtrirten Waschwasser ebenfalls zur Trockne, führt die darin gelöst gewesene Kieselsäure durch Erhitzen auf 120—130° in die unlösliche Modification über; nimmt den Rückstand mit etwas HCl-haltigem Wasser auf, filtrirt und wägt ihn: die beiden Resultate der Wägung addirt, ergeben die Gesammtmenge der Kieselsäure. Einfacher ist es, eine gewogene Menge Seife in einer Platinschale zu verbrennen, den Rückstand zu glühen, mit Salzsäure zu zersetzen und auf dem Wasserbade zur Trockne zu ver-

dampfen. Nachdem man mit Salzsäure befeuchtet hat, wird in Wasser gelöst und die ungelöst bleibende Kieselsäure sammt der vorhandenen Kohle abfiltrirt und in einem Platintiegel geglüht. Der Rückstand ist Kieselsäure. — Seife, welcher Wasserglaslösung beigemischt ist, wird sich in Weingeist nicht ganz lösen lassen, da dieser dem Wasserglase viel Alkali entzieht und die Kieselgallerte grösstentheils ungelöst zurücklässt.

Harzseifen sind von Fettseifen oder Oelseifen im Ganzen nicht schwer zu unterscheiden, da bei ihrer Zerlegung das ausgeschiedene Harz hinlänglich charakterisirt ist. Schwerer wird es, Harzzusatz in fetten Seifen nachzuweisen. Der beste Weg soll nach *Gottlieb* sein: die Seife in heissem Wasser zu lösen, die Lösung mit Bittersalzlösung zu versetzen, wodurch sich Bittererdeseife ausscheidet, die Masse sammt der Ausscheidung zu kochen und heiss zu filtriren. Das Filtrat enthalte wesentliche Mengen auflöslicher, harzsaurer Bittererde, während die fette Bittererdeseife unlöslich ist. In dem Filtrate wird durch Kochen mit Salzsäure das Harz ausgeschieden. Nur wenn man das Harz mit seinen natürlichen Eigenschaften herstellen kann, soll man die Anwesenheit desselben in der Seife für sicher halten. Trübung, die durch Zusatz der Salzsäure erfolgt, ist deshalb nicht ein ausreichendes Merkmal. Dagegen lässt sich das Harz sammeln, durch Schütteln der mit Salzsäure gekochten Flüssigkeit mit Aether, Abheben des Aethers und Verdunsten desselben, wobei dasselbe als Rückstand bleibt.

Von *Sutherland* existirt eine Methode, die Quantität des in einer Seife enthaltenen Harzes zu bestimmen, die auf folgender Reaction beruht. Das Harz wird durch Behandlung mit kochender Salpetersäure unter Entbindung von salpetriger Säure gelöst, indem es in Terebinsäure übergeht; die fetten Säuren erleiden bei der kurzen Dauer der Operation keine oder nur geringe Veränderung; die Oelsäure macht hiervon eine Ausnahme, indem sie sich in Elaïdinsäure verwandelt; letztere ist jedoch in HNO_3 eben so unlöslich, wie Oelsäure selbst.

Man löst eine abgewogene, klein geschnittene Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Seife in starker Salzsäure unter Erwärmen, bis vollständige Zersetzung stattgefunden und die abgeschiedene Fettsäure sammt dem auffälligen Harze als geschmolzene Schicht obenauf schwimmt. Dann fügt man ca. die fünffache Menge Wasser zu und lässt erkalten. Aus dem Aussehen des gewonnenen Fettkuchens lässt sich schon schliessen, ob überhaupt Harz darin ist. Durch Umschmelzen reinigt man ihn und wägt ihn. Dann folgt die Entfernung des Harzes durch Bildung von Terebinsäure.

Man erwärmt den Kuchen mit starker HNO_3 vorsichtig, bis der Siedepunkt erreicht ist; unter Aufschäumen entbinden sich Ströme von salpetrigen Dämpfen, man entfernt die Flamme, bis die erste stürmische Reaction vorbei, dann erwärmt man wieder einige Zeit zum ruhigen Kochen, setzt von Zeit zu Zeit frische Salpetersäure zu und rührt mit einem Glas-

stabe um, bis die Bildung rother Dämpfe aufgehört hat. Nach dem Erkalten hebt man den Fettkuchen ab, der auf der dunkel gefärbten Lösung von Terebinsäure schwimmt, schmilzt ihn noch einmal in HNO_3 um, trocknet, entfernt die Säure durch nochmaliges Umschmelzen in gelinder Wärme, trocknet wieder und wägt. Das erhaltene Gewicht, die reine Fettsäure bezeichnend, wird abgezogen vom erstgefundenen Gewichte; die Differenz giebt die Menge des Harzes an.

Diese Methode kann übrigens nie genaue, sondern nur approximative Resultate ergeben, da, wie bekannt, durch nur einigermaassen verlängerte Einwirkung von Salpetersäure auf Stearin-, Palmitin- und Oelsäure, in Wasser und besonders in Salpetersäure lösliche organische Säuren, wie z. B. Korksäure, Bernsteinsäure u. s. w. entstehen.

XXVII. Capitel.

Bier.

§ 144. Die Untersuchung des Bieres kann hauptsächlich nach zwei Richtungen hin stattfinden: 1) es sollen gewisse Verfälschungen aufgesucht werden, 2) man will den Gehalt des Getränkes an seinen normalen Bestandtheilen kennen lernen. Beimengungen, die den Geschmack des Bieres verbessern sollen, oder bestimmt sind ihm stärker berauschende Wirkungen zu geben, oder seiner Verderbniss Einhalt zu thun, oder die theuern zugehörigen Stoffe durch wohlfeilere Surrogate zu ersetzen, sind nach dem Ausspruche von Kennern sowohl der theoretischen Grundlagen als der gesammten Technik des Brauereigeschäftes viel seltener, als es von dem leichtgläubigen und leicht irre geführten Publikum angenommen wird. Ueber einige solche Beimengungen, oder über die Unrichtigkeit der Annahme, dass sie in einem fraglichen Biere vorkommen, giebt die Gehaltprobe Aufschluss, welche aus diesem Grunde vorangestellt wird.

Unter Gehalt des Bieres versteht man die Summe der in einer bestimmten Biermenge ausser dem Wasser enthaltenen Bestandtheile. Was die letztern anbelangt, so sind in einem normalen nur aus Malz und Hopfen mit Ausschluss aller dafür gebrauchten Surrogate bereiteten Biere folgende Substanzen enthalten: Alkohol, Kohlensäure, unzersetzter Malzzucker (Dextrose), Gummi, Hopfenbestandtheile (ölige und bittere Stoffe), eiweissartige Körper, Fett, Glycerin und endlich aus Hopfen und Malz mit ins Bier hinübergegangene, mineralische Bestandtheile. Zudem findet sich als nicht unwesentlicher, nie mangelnder Bestandtheil die Milchsäure neben kleinern Mengen von Bernsteinsäure. Diesen Säuren, neben

der Essigsäure, die spurweise auch in normalen Bieren vorkommen kann, verdankt das Bier die saure Reaction, welche es selbst dann noch zeigt, nachdem die Kohlensäure durch Schütteln und Erwärmen entfernt worden ist.

Der Extractgehalt eines Bieres wird bezeichnet durch die Summe aller bei Kochhitze nicht flüchtigen Bestandtheile.

Durch eine Gehaltsprobe kann die Normalflüssigkeit oder Echtheit eines Bieres festgestellt werden, insofern die absolute Menge dieser Bestandtheile, namentlich des Weingeist- und Extractgehaltes, sowie das relative Verhältniss gegen einander sich innerhalb gewisser Grenzen, die vom Herkommen oder von gesetzlichen Bestimmungen vorgezeichnet sind, bewegen muss. Nicht zu verwechseln mit dem, was man den Gehalt eines Bieres zu nennen übereingekommen ist, ist die Güte des Bieres, an welche die verschiedensten Forderungen des Gaumens, die mit dem Gehalte nicht in nothwendigem Zusammenhange stehen, gestellt werden können.

Die Gehaltsprüfung eines Bieres kann nach der Methode vorgenommen werden, die sich unmittelbar auf die physikalischen Eigenschaften der Bestandtheile stützt, das ist der Gang der analytischen Chemie. Wir wollen dieselbe deshalb die chemische Untersuchungsmethode nennen. Ausser dieser sind einige andere Verfahrensarten im Gebrauch, die auf abgekürztem, dem Techniker leichter zugänglichem Wege und durch das Mittel von theoretischen Schlussfolgerungen Aufschluss über die Menge der gesuchten Bestandtheile geben. Es sind dies die sogenannte saccharimetrische und die hallymetrische Bierprobe.

§ 145. **Chemische Methode der Bieruntersuchung.**

Die Kohlensäure bestimmt man durch Abwägen einer gewissen Menge Bier, etwa 300 Grm., in einer Kochflasche, auf die man ein mit nicht zu groben Stücken geschmolzenen Chlorcalciums gefülltes Glasrohr luftdicht aufsetzt, und gelindes Erwärmen unter häufigem Schütteln. Die Kohlensäure entweicht, während Wasser und Weingeistdampf in dem Rohre zurückgehalten werden. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der Kohlensäure an, die in der abgewogenen Menge Bier enthalten ist.

Man kann aber auch das abgewogene Bier in einer Flasche zum Kochen bringen und die Dämpfe in zwei oder drei miteinander verbundene kleine *Woulf*'sche Flaschen leiten, in welchen sich ein klares Gemisch von Chlorcalcium und Aetzammoniak befindet. Es wird (wozu aber Erwärmen auf 100° C. während etwa 1—2 Stunden nöthig ist) ein Niederschlag von kohlensaurem Kalke gebildet, der auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und zur Bestimmung der Kohlensäure benutzt wird. Dies kann geschen durch Trocknen, gelindes Glühen und Berechnen der Kohlensäure, oder nach der im Capitel von der Bestimmung der Säuren angegebenen Methode.

Der kohlensaure Kalk enthält 44 % Kohlensäure.

Auch nach dem in Cap. VI. bei Kohlensäure angegebenen Verfahren und mit den daselbst beschriebenen Apparaten kann die Kohlensäure des Bieres bestimmt werden.

Bei vielen Bieren ist der Kohlensäuregehalt nicht sehr wesentlich, und wenn bei Bestimmung irgend eines Bestandtheiles ein abgekürztes Verfahren gerechtfertigt ist, so ist es bei diesem (siehe unten hallymetrische Probe).

Die Milchsäure lässt sich auf gewöhnlichem acidimetrischem Wege leicht bestimmen. Ist zur gleichen Zeit auch Essigsäure da, so kann die Bestimmung der relativen Mengen jeder der beiden Säuren auf folgende Weise vorgenommen werden.

Man bestimmt zuerst in dem von Kohlensäure befreiten Biere den Gesammt-Säuregehalt durch Titration mit Normal-Kalkwasser; entfernt dann in einer andern Probe durch Abdampfen bis zur Trockne oder wenigstens zur Syrupsconsistenz die Essigsäure, nimmt wieder mit Wasser auf und titrirt die restirende Milchsäure; durch blosse Subtraction erfährt man die Menge der Essigsäure. *Vogel* hat in verschiedenen frischen Münchener Biersorten Bestimmungen in angegebenem Sinne vorgenommen, und will dabei das Verhältniss der Milch- zur Essigsäure ziemlich constant wie 32 : 1 gefunden haben. Beim eigentlichen Sauerwerden des Bieres bezieht sich die Vergrösserung des Säuregehaltes hauptsächlich auf die Essigsäure; bei einem offen gestandenen Biere war das obige Verhältniss 32 : 7; nach noch längerem Stehen in flachen Gefässen unter Luftzutritt 31 : 27; bei praktischen Bieruntersuchungen möchte deshalb auch eine Bestimmung der relativen Mengen beider Säuren nicht ganz ohne Werth sein.

Der Extractgehalt lässt sich durch Eindampfen von etwa 10 Grm. Bier in einem Platin- oder Porzellanschälchen über dem Wasserbade und zuletzt Erwärmen im Trockenkasten bei 105 — 110° C., bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt, bestimmen. Dies Verfahren ist mit der Unannehmlichkeit behaftet, dass die vollständige Austrocknung schwerer vor sich geht und lange Zeit erfordert. Leichter und genauer erfolgt nach *Vogel* die Bestimmung durch Abdampfen in einer U-förmig gebogenen Röhre, die auf 100 — 130° erhitzt und durch welche ein getrockneter Luftstrom geführt wird. Man kann auch unter Zuhülfenahme der *Bunsen*schen Luftpumpe das Bier im luftverdünnten Raume im Wasserbade abdampfen, wodurch die Operation viel schneller von Statten geht. Es muss gleichzeitig dafür gesorgt sein, dass ein schwacher Luftwechsel stattfinden kann, was leicht durch Zutretenlassen von geringen Mengen erwärmter Luft erreicht wird. Das Erkaltenlassen des Extractes vor der Wägung muss im Exsiccator neben Chlorcalcium vor sich gehen, damit nicht Feuchtigkeit angezogen werde. Man kann auch ein bestimmtes Gewicht Bier auf die Hälfte eindampfen, wodurch Kohlensäure und Alkohol verflüchtigt werden, nach dem Erkalten Wasser bis zum ursprüng-

lichen Gewichte zusetzen und nun das spec. Gewicht bestimmen. Aus der Tabelle I (Seite 690) erfährt man den Extractgehalt in Procenten. Aus Versuchen von *Knab* und Anderen geht jedoch hervor, dass das Saccharimeter nicht den richtigen Gehalt der Würze an Extract anzeigt, sondern stets einen etwas zu hohen Gehalt angiebt.

Will man das Extract weiter zerlegen, so kann man wenigstens den Malzzucker von dem Malzgummi und den eiweissartigen Stoffen etc. dadurch trennen, dass man dasselbe mit mässig starkem Weingeiste übergiesst, gut umrührt, längere Zeit digerirt und die Lösung abgiesst und abdampft; sie enthält den Zucker, welcher nach den weiter unten beim Weine angegebenen Methoden bestimmt werden kann. Will man auch noch den Dextringehalt des Bieres bestimmen, so werden 20 Grm. Bier mit 3 C.C. verdünnter Schwefelsäure 1 : 10 in einem zugeschmolzenen Glasrohre 6 Stunden lang auf 110^0 erhitzt, alsdann der Inhalt mit Kali oder Natronlauge neutralisirt, auf 200 C.C. verdünnt und der Gesammtzucker ebenfalls bestimmt. Aus der gefundenen Differenz ergiebt sich, wenn dieselbe mit 0,9 multiplicirt wird, die in dem Biere vorhandene Menge Dextrin. Zucker $C_6H_{12}O_6$: Dextrin $C_6H_{10}O_5$ = 1 : 0,9.

Zur Bestimmung der Eiweissstoffe im Biere kennen wir bis jetzt noch keine directe Methode; man muss daher zu einer Stickstoffbestimmung seine Zuflucht nehmen, die man wie gewöhnlich durch Verbrennen des Extractes mit Natronkalk vornimmt; der gefundene Stickstoff, in bekannter Weise mit 6,452 multiplicirt, ergiebt den Gehalt an Proteïnstoffen.

Durch Einäschern des Extractes in einem Platintiegel erfährt man, unter der Voraussetzung, dass man eine genau gewogene Menge hierzu verwendet, die Menge der unorganischen Bestandtheile des Bieres.

Der Alkohol wird durch Abdestilliren bestimmt. Man kocht etwa 1 Liter Bier, in einer Retorte (Fig. 99) mit Abkühlungsapparat verbunden, vorsichtig und bis wenigstens 40 % seines Volums übergegangen sind. Das Destillat wird erkalten gelassen. Hatte man das der Untersuchung unterworfene Bier gewogen, so wird nun auch das Destillat abgewogen, und gemessen wird dies, wenn man das Bier gemessen hatte. Man bestimmt nun mit dem sogenannten Tausendgranfläschchen bei einer Temperatur von etwa 15^0 C. das specifische Gewicht des verdünnten Weingeistes, und schlägt in den Tabellen nach, welchem Volum- oder welchem Gewichtsprocent an Alkohol dasselbe entspricht, und führt diese Procente auf die ganze Menge des Bieres zurück. Man habe z. B. 1000 Grm. Bier der Destillation unterworfen und 350 Grm. Destillat erhalten, in welchem man 11 Gewichtsprocent Alkohol fand. Es sind also in 450 Grm. des Destillats $\frac{450 \times 11}{100} = 49,5$ Grm. Alkohol enthalten. Diese kommen in 1000 Grm. Bier vor. Dieses hat also

4,95 % Alkoholgehalt. Man kann ganz in ähnlicher Weise die Volumprocente aufsuchen. Ueber die Mittel zur Bestimmung des spec. Gewichtes und das Verhältniss zwischen specifischem Gewichte und Alkoholgehalte giebt der »Aräometrische Anhang« am Schlusse des Buches Anweisung.

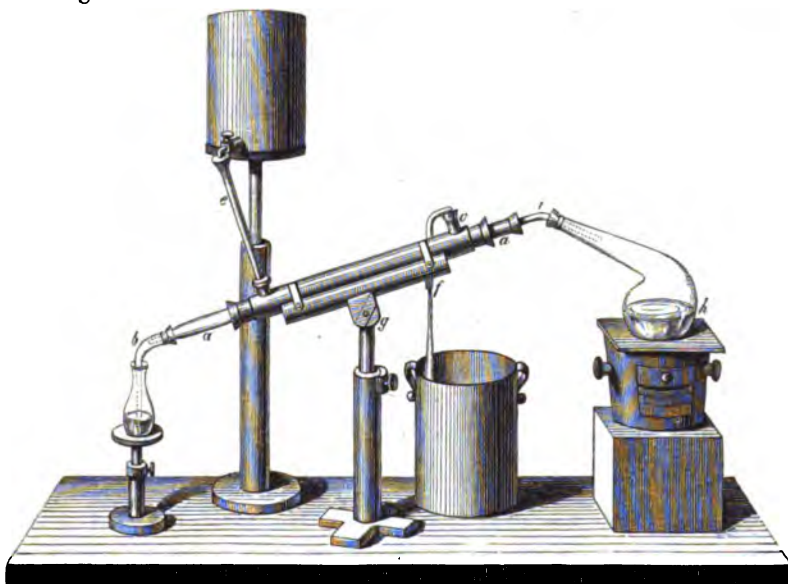


Fig. 99.

Es lässt sich der Alkoholgehalt des Bieres auch durch das *Geissler*sche Vaporimeter (vid. Cap. XXIX.) bestimmen. In diesem Falle versetzt man, um die Kohlensäure unschädlich zu machen, ein gemessenes oder gewogenes Quantum Bier mit einer bekannten Menge verdünnter Natronlauge oder Kalkwasser, bevor man die Bestimmung ausführt und berechnet dann die gefundene Alkoholmenge auf die der Untersuchung unterworfene Biermenge.

Soll in einem Biere das Glycerin und das Hopfenharz bestimmt werden, so verfährt man nach *Griessmayer* in folgender Weise. 300 C. C. Bier werden auf dem Wasserbade zu 100 C. C. eingedampft und diese mit 200 C. C. Petroleumäther drei- bis viermal immer 5 Minuten lang durchgeschüttelt. Man bringt die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und zieht nach gehöriger Trennung die untere braune Flüssigkeit ab, welche dann nochmals mit 200 C. C. Petroleumäther auf gleiche Weise behandelt wird. In dem Petroleumäther findet sich das Hopfenharz, welches beim Verdunsten des Aethers zurückbleibt und getrocknet und gewogen wird. Die auf diese Weise von dem Hopfenharze befreite Flüssigkeit wird mit alkoholischer Barytlösung alkalisch gemacht und zweimal

hinter einander mit dem doppelten Volumen einer Mischung von 2 Theilen absolutem Alkohol und 3 Theilen wasserfreiem Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden auf dem Wasserbade vorsichtig verdampft und das zurückbleibende Glycerin, nach zweitägigem Stehen über Schwefelsäure, durch Wägen bestimmt. Das Eindampfen auf dem Wasserbade muss bei möglichst niedriger Temperatur erfolgen, indem beim Kochen des Wassers schon erhebliche Mengen Glycerin verdampfen. Directe Versuche ergaben, dass 3 Grm. Glycerin auf dem kochenden Wasserbade im Laufe von $1^1/_2$ Stunde 0,4 Grm. verloren.

§ 146. **Die saccharimetrische Bierprobe.**

Diese sehr ingeniöse von *Balling* ausgedachte Probe ist eigentlich eine aräometrische, die wir mit den andern in den Anhang über aräometrische Prüfungsweisen verwiesen haben würden, wenn sie in einer ganz einfachen Bestimmung des specifischen Gewichts mittelst des Aräometers bestünde und nicht mehrere Erläuterungen zu geben wären, die mit der chemischen Natur des Bieres zu nahe zusammenhängen, als dass wir sie an einem andern Orte als hier abzuhandeln für geeignet finden könnten.

Den Namen der saccharimetrischen Probe trägt sie deshalb, weil man sich zu den vorkommenden Bestimmungen der specifischen Gewichte eines Instrumentes bedienen kann, das zur Bestimmung des Gehaltes der Zuckersäfte an Zucker dient. Es ist dies ein Aräometer, auf dessen Scale die Procente eines solchen Saftes an festem Zucker angegeben sind. *Balling* geht von der Annahme aus, dass Zuckersäfte und Malzextracte von gleichem Gehalte an wasserfreier Substanz auch gleiche spec. Gewichte haben, wenn sie bei gleichen Temperaturen gemessen werden.

Um das Verfahren mit vollem Verständnisse und nicht blos mechanisch ausführen zu können, ist es nöthig, vorerst einige Grundbegriffe festzustellen.

Wird ein Bier durch gelindes Erwärmen und Schütteln zuerst von der Kohlensäure befreit, dann nach dem Wiedererkalten sein specifisches Gewicht bestimmt, nachher bis auf die Hälfte unter Vermeidung des Uebersteigens eingekocht und wieder mit Wasser bis auf das anfänglich genommene Biergewicht verdünnt, und zuletzt wieder bei der gleichen Temperatur das spec. Gewicht bestimmt, so erfährt man bei diesem Verfahren zweierlei: 1) direct den Extractgehalt aus dem letztgenommenen spec. Gewichte, 2) den Alkoholgehalt durch folgende Ueberlegung und kleine Rechnung.

Das specifische Gewicht des Bieres ist vor dem Austreiben des Weingeistes in demselben Verhältnisse geringer als nach dem Kochen, in welchem das spec. Gewicht eines verdünnten Weingeistes, dessen Gehalt

soviel beträgt, als der des fraglichen Bieres, geringer ist als das des Wassers.

Aus dieser Betrachtung geht hervor, dass man mittelst der beiden vorgenommenen Gewichtsbestimmungen in folgender Weise den Alkoholgehalt berechnen kann.

Es habe das Bier vor dem Kochen ein spec. Gewicht von 1,024, nach dem Kochen ein spec. Gewicht von 1,032 gehabt. Es verhält sich 1,032 : 1,024 = 1 : x, und x ist 0,9922. Aus den im aräometrischen Anhange bei der Alkoholometrie gegebenen Tabellen finden wir, dass einem Weingeiste von 0,9922 spec. Gewicht ein Alkoholgehalt von 4,32 Gewichtsprocenten zukommt.

Man erhält also eine zum Nachschlagen in der Tabelle brauchbare Ziffer, wenn man das specifische Gewicht des ungekochten Bieres durch das des gekochten dividirt.

In der saccharimetrischen Bierprobe werden die soeben erwähnten specifischen Gewichtsbestimmungen noch in anderer Weise verwerthet. Benutzen wir gerade die oben angegebenen Zahlen.

Die Differenz derselben ist (1,032 — 1,024) = 0,008. Zieht man diese letztere Zahl von 1,000 dem specifischen Gewichte des Wassers ab, so erhält man 0,9920. Die Tabelle über den dem spec. Gewichte des Weingeistes entsprechenden Alkoholgehalt giebt für das letztere spec. Gewicht einen Gehalt von 4,48 an. Der Unterschied, der mittelst obiger Proportion und mittelst der einfachen Differenz gefunden wird, ist 4,32 und 4,48, also ziemlich gross und letztere Zahl ungenau.

Die Ungenauigkeit wird um so grösser, je grösser der Alkoholgehalt des Bieres ist. Es sei z. B. das spec. Gewicht des gekochten Bieres 1,037, das des ungekochten 1,024, also die Differenz = 0,013 gefunden worden, so führt dies nach den zwei Arten der Berechnung:

im ersten Falle (1,037 : 1,024 = 1 : x) zu der Zahl 0,9874,

im zweiten Falle (1,037 — 1,024 = 0,013) und (1,000 — 0,013) zu der Zahl 0,9870.

Die erstere Zahl führte zu einem Alkoholgehalte von 7,51 Gewichtsproc.
die zweite - - - - - - 7,78 -

In dieser directen Weise lässt sich daher das einfache Aufsuchen der Differenz nicht verwenden. Dagegen hat *Balling* in verschiedenen Bieren den Alkoholgehalt durch die Destillationsmethode genau untersucht und diese Resultate, sowie die Differenzen des gekochten und ungekochten Bieres zur Aufsuchung eines Factors benutzt, mittelst dessen man aus der bekannten Differenz allein den Alkohol direct finden kann.

Das Folgende wird dies deutlicher machen. In unserm ersten Beispiele ist der Alkoholgehalt zu 4,32, die Differenz der beiden specifischen Gewichte des ungekochten und gekochten Bieres = 0,008 gefunden worden. Im zweiten Falle war der Alkoholgehalt 7,51, die Differenz 0,013; setzt man die Differenzen als ganze Zahlen genommen

8 : 4,32 = 1000 : x, so erhält man für x = 540
und 13 : 7,51 = 1000 : x, - - - - x = 577.

Man ersieht hieraus, dass der Factor, mit welchem die Differenz zu multipliciren ist, nicht für alle Biere von verschiedener Stärke gleich ist, wogegen sich herausgestellt hat, dass für Biere von annähernd derselben Stärke wie unsere gewöhnlichen Lager- und Schenkbiere, derselbe Factor gebraucht werden kann.

Auf der Idee, die aufgefundenen Differenzen der specifischen Gewichte zu Bestimmung des Alkoholgehaltes zu benutzen und der Bemühung die zur Berechnung nothwendigen Factoren aufzusuchen, beruht die saccharimetrische Bierprobe von *Balling*. Sie beschränkt sich aber nicht nur auf die Untersuchung fertiger Biere, sondern zieht auch die Untersuchung der Bierwürzen, resp. deren Extractgehalt in ihren Kreis, um sowohl denselben, wenn er bekannt ist, zur Bestimmung des Alkoholgehalts zu benutzen, als auch um aus andern Daten einen Schluss rückwärts auf die Stärke der Bierwürzen zu machen.

Folgendes diene zum Verständnisse der Terminologie der Methode, und der unten angegebenen Tabelle II.

Die Tabelle I (S. 690) giebt das Verhältniss an, zwischen dem specifischen Gewichte der Malzextractlösungen (erste Columne) und dem Procentgehalte derselben an Extract, der »Saccharimeteranzeige« (zweite Columne).

Es lassen sich folgende Gleichungen aufstellen.

I. Die Saccharimeteranzeige der frischen (unvergohrnen) Bierwürze heisse p,
- - des Bieres (von Kohlensäure befreit) - m.

Die Differenz beider $p-m$ heisse die »scheinbare Attenuation«.

Der Factor, mit welchem die scheinbare Attenuation, also $p-m$ zu multipliciren ist, um den Alkohol zu finden, heisse a.

Der gesuchte Alkoholgehalt heisse A.

Es ist also $A = (p-m)\ a$.

Die Tabelle II enthält in Columne 2 die von *Balling* berechneten Alkoholfactoren a für die scheinbare Attenuation.

II. Die Saccharimeteranzeige der Bierwürze sei wiederum $= p$.

Die Saccharimeteranzeige des von Alkohol durch Kochen befreiten, und mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht wieder verdünnten Bieres heisse n.

Die Differenz der beiden $p-n$ heisse die wirkliche Attenuation.

Der Factor, womit die wirkliche Attenuation, also $p-n$ zu vermehren ist, um A den Alkohol zu finden, heisse b.

Es ist also $A = (p-n)\ b$.

Die Tabelle II enthält in Columne 3 die von *Balling* berechneten Alkoholfactoren b für die wirkliche Attenuation.

III. Die Differenz der scheinbaren Attenuation $(p-m)$ und der wirklichen Attenuation $(p-n)$ »die Attenuationsdifferenz« heisse d.

Es ist also $d = (p - m) - (p - n)$, also auch

$$d = n - m.$$

Der Factor, welcher durch Multiplication mit der Attenuationsdifferenz, also mit d, oder mit $n - m$ den Alkoholgehalt $= A$ angiebt, heisse c.

Es ist also $A = (n - m)\, c$.

Die Tabelle II enthält in Columne 4 die Factoren der Attenuationsdifferenzen.

IV. Der Quotient, der erhalten wird durch Division der wirklichen Attenuation $(p - n)$ in die scheinbare Attenuation $(p - m)$.

Der »Attenuationsquotient« heisst q.

Es ist also $q = \frac{p - m}{p - n}$.

Man kann aus dieser Formel den Werth von p ableiten.

Es ist $q \cdot (p - n) = p - m$

und $qp - qn = p - m$

und $qp - p = qn - m$,

ferner $(q - 1) p = qn - m$,

also $p = \frac{qn - m}{q - 1}$.

Die Columne 5 in der Tabelle II giebt die Attennuationsquotienten q an.

Zur Bestimmung von q ist nöthig, dass man den Werth von p kenne. Wenn aber p (das ist die Saccharimeteranzeige der Würze) unbekannt ist, so muss es annähernd bestimmt werden, und dies lässt sich ausführen durch die Gleichung III. $A = (n - m)\, c$.

Die Tabelle II zeigt, dass der Werth von c für verschiedene Biere nicht sehr stark variirt. Der grösste Werth ist $= 2{,}2902$, der kleinste $= 2{,}2096$. Man kann für die vorläufige Bestimmung von p deshalb das Mittel $= 2{,}24$ nehmen.

Mittelst dieser Zahl lässt sich, da n und m bekannt sind, nach der Gleichung III der Alkoholgehalt (A) leicht berechnen.

Es zeigt nun die Erfahrung, dass dieser etwa halb so gross ist als das Gewicht desjenigen Theiles des Malzextractes, der durch Gährung in Weingeist, Kohlensäure, Hefe etc. übergegangen ist. Verdoppelt man also die für A gefundene Ziffer und addirt dazu die Menge des noch im Biere befindlichen Malzextractes, so erhält man die Gewichtsprocente Malzextract in der Würze, also p. Ist in dieser Weise p annähernd bestimmt, so sucht man in der Tabelle II den dazu gehörenden Attenuationsquotienten q (die Decimalen unter 0,5 werden vernachlässigt, was über 0,5 ist als Ganzes gerechnet). Den Werth q führt man in die Gleichung IV. $p = \frac{qn - m}{q - 1}$ ein und berechnet so den ursprünglichen Malzextractgehalt der Würze (p) und dann mittelst der Gleichung II.

$A = (p - n)\, b$ den Alkoholprocentgehalt des Bieres. Der Werth von b wird in der Tabelle II dem Malzextracte nach, also entsprechend dem gefundenen p ausgewählt.

Man hat auf diese Weise sowohl den Extractgehalt als den Alkoholgehalt bestimmt, beide werden addirt, das Fehlende ist Wasser.

Wir lassen hier die beiden Tabellen, deren man zur Ausführung einer saccharimetrischen Probe benöthigt ist, folgen.

Tabelle I

zur Reduction der specifischen Gewichte auf Saccharimeter-Procente für die saccharimetrische Bierprobe.

Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.
1,0000	0,000	1,0037	0,925	1,0074	1,850	1,0111	2,775
1,0001	0,025	38	950	75	875	112	800
2	050	39	975	76	900	113	825
3	075	1,0040	1,000	77	925	114	850
4	100	41	025	78	950	115	875
5	125	42	050	79	975	116	900
6	150	43	075	1,0080	2,000	117	925
7	175	44	100	81	025	118	950
8	200	45	125	82	050	119	975
9	225	46	150	83	075	1,0120	3,000
1,0010	250	47	175	84	100	121	025
11	275	48	200	85	125	122	050
12	300	49	225	86	150	123	075
13	325	1,0050	250	87	175	124	100
14	350	51	275	88	200	125	125
15	375	52	300	89	225	126	150
16	400	53	325	1,0090	250	127	175
17	425	54	350	91	275	128	200
18	450	55	375	92	300	129	225
19	475	56	400	93	325	1,0130	250
1,0020	500	57	425	94	350	131	275
21	525	58	450	95	375	132	300
22	550	59	475	96	400	133	325
23	575	1,0060	500	97	425	134	350
24	600	61	525	98	450	135	375
25	625	62	550	99	475	136	400
26	650	63	575	1,0100	500	137	425
27	675	64	600	101	525	138	450
28	700	65	625	102	550	139	475
29	725	66	650	103	575	1,0140	500
1,0030	750	67	675	104	600	141	525
31	775	68	700	105	625	142	550
32	800	69	725	106	650	143	575
33	825	1,0070	750	107	675	144	600
34	850	71	775	108	700	145	625
35	875	72	800	109	725	146	650
36	900	73	825	1,0110	750	147	675

Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.
1,0148	3,700	1,0201	5,025	1,0254	6,341	1,0307	7,633
149	725	202	050	255	365	308	657
1,0150	750	203	075	256	389	309	681
151	775	204	100	257	413	1,0310	706
152	800	205	125	258	438	311	731
153	825	206	150	259	463	312	756
154	850	207	175	1,0260	488	313	780
155	875	208	200	261	512	314	804
156	900	209	225	262	536	315	828
157	925	1,0210	250	263	560	316	853
158	950	211	275	264	584	317	877
159	975	212	300	265	609	318	901
1,0160	4,000	213	325	266	633	319	925
161	025	214	350	267	657	1,0320	950
162	050	215	375	268	681	321	975
163	075	216	400	269	706	322	8,000
164	100	217	425	1,0270	731	323	024
165	125	218	450	271	756	324	048
166	150	219	475	272	780	325	073
167	175	1,0220	500	273	804	326	097
168	200	221	525	274	828	327	122
169	225	222	550	275	853	328	146
1,0170	250	223	575	276	877	329	170
171	275	224	600	277	901	1,0330	195
172	300	225	625	278	925	331	219
173	325	226	650	279	950	332	244
174	350	227	675	1,0280	975	333	268
175	375	228	700	281	7,000	334	292
176	400	229	725	282	024	335	316
177	425	1,0230	750	283	048	336	341
178	450	231	775	284	073	337	365
179	475	232	800	285	097	338	389
1,0180	500	233	825	286	122	339	413
181	525	234	850	287	146	1,0340	438
182	550	235	875	288	170	341	463
183	575	236	900	289	195	342	488
184	600	237	925	1,0290	219	343	512
185	625	238	950	291	244	344	536
186	650	239	975	292	268	345	560
187	675	1,0240	6,000	293	292	346	584
188	700	241	024	294	316	347	609
189	725	242	048	295	341	348	633
1,0190	750	243	073	296	365	349	657
191	775	244	097	297	389	1,0350	681
192	800	245	122	298	413	351	706
193	825	246	146	299	438	352	731
194	850	247	170	1,0300	463	353	756
195	875	248	195	301	488	354	780
196	900	249	219	302	512	355	804
197	925	1,0250	244	303	536	356	828
198	950	251	268	304	560	357	853
199	975	252	292	305	584	358	877
1,0200	5,000	253	316	306	609	359	901

Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.
1,0360	8,925	1,0413	10,214	1,0466	11,476	1,0519	12,738
361	950	414	238	467	500	520	761
362	975	415	261	468	523	521	785
363	9,000	416	285	469	547	522	809
364	024	417	309	1,0470	571	523	833
365	048	418	333	471	595	524	857
366	073	419	357	472	619	525	881
367	097	1,0420	381	473	642	526	904
368	122	421	404	474	666	527	928
369	146	422	428	475	690	528	952
1,0370	170	423	452	476	714	529	976
371	195	424	476	477	738	1,0530	13,000
372	219	425	500	478	761	531	023
373	244	426	523	479	785	532	047
374	268	427	547	1,0480	809	533	071
375	292	428	571	481	833	534	095
376	316	429	595	482	857	535	119
377	341	1,0430	619	483	881	536	142
378	365	431	642	484	904	537	166
379	389	432	666	485	928	538	190
1,0380	413	433	690	486	952	539	214
381	438	434	714	487	976	1,0540	238
382	463	435	738	488	12,000	541	261
383	488	436	761	489	023	542	285
384	512	437	785	1,0490	047	543	309
385	536	438	809	491	071	544	333
386	560	439	833	492	095	545	357
387	584	1,0440	857	493	119	546	381
388	609	441	881	494	142	547	404
389	633	442	904	495	166	548	428
1,0390	657	443	928	496	190	549	452
391	681	444	952	497	214	1,0550	476
392	706	445	976	498	238	551	500
393	731	446	11,000	499	261	552	523
394	756	447	023	1,0500	285	553	547
395	780	448	047	501	309	554	571
396	804	449	081	502	333	555	595
397	828	1,0450	095	503	357	556	619
398	853	451	119	504	381	557	642
399	877	452	142	505	404	558	666
1,0400	901	453	166	506	428	559	690
401	925	454	190	507	452	1,0560	714
402	950	455	214	508	476	561	738
403	975	456	238	509	500	562	761
404	10,000	457	261	1,0510	523	563	785
405	023	458	285	511	547	564	809
406	047	459	309	512	571	565	833
407	071	1,0460	333	513	595	566	857
408	095	461	357	514	619	567	881
409	119	462	381	515	642	568	904
1,0410	142	463	404	516	666	569	928
411	166	464	428	517	690	1,0570	952
412	190	465	452	518	714	571	976

Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.	Specifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proc.
1,0572	14,000	1,0610	14,904	1,0648	15,790	1,0686	16,674
573	023	611	928	649	814	687	697
574	047	612	952	1,0650	837	688	721
575	071	613	976	651	760	689	744
576	095	614	15,000	652	883	1,0690	767
577	119	615	023	653	907	691	790
578	142	616	046	654	930	692	814
579	166	617	070	655	953	693	837
1,0580	190	618	093	656	976	694	860
581	214	619	116	657	16,000	695	883
582	238	1,0620	139	658	023	696	907
583	261	621	162	659	046	697	930
584	285	622	186	1,0660	070	698	953
585	309	623	209	661	093	699	976
586	333	624	232	662	116	1,0700	17,060
587	357	625	255	663	139	701	022
588	381	626	278	664	162	702	045
589	404	627	302	665	186	703	067
1,0590	428	628	325	666	209	704	090
591	452	629	348	667	232	705	113
592	476	1,0630	371	668	255	706	136
593	500	631	395	669	278	707	158
594	523	632	418	1,0670	302	708	181
595	547	633	441	671	325	709	204
596	571	634	464	672	348	1,0710	227
597	595	635	488	673	371	711	250
598	619	636	511	674	395	712	272
599	642	637	534	675	418	713	295
1,0600	666	638	557	676	441	714	318
601	690	639	581	677	464	715	340
602	714	1,0640	604	678	480	716	363
603	738	641	627	679	511	717	386
604	761	642	650	1,0680	534	718	409
605	785	643	674	681	557	719	431
606	809	644	697	682	581	1,0720	17,454
607	833	645	721	683	604		
608	857	646	744	684	627		
609	881	647	767	685	650		

Tabelle II.

Ursprüngliche Concentration der Würze in Saccharimeter-Procenten	Alkoholfactoren für die scheinbare Attenuation	Alkoholfactoren für die wirkliche Attenuation	Attenuations-Differenz	Attenuations-Quotienten	Werth von $\frac{c}{b}$
1	2	3	4	5	
$= p$	$= a$	$= b$	$= c$	$= q$	
6	0,4063	0,4993	2,2096	1,226	4,4247
7	0,4091	0,5020	2,2116	1,227	4,4052
8	0,4110	0,5047	2,2137	1,228	4,3859
9	0,4129	0,5074	2,2160	1,229	4,3668
10	0,4148	0,5102	2,2181	1,230	4,3478
11	0,4167	0,5130	2,2209	1,231	4,3289
12	0,4187	0,5158	2,2234	1,232	4,3103
13	0,4206	0,5189	2,2262	1,233	4,2917
14	0,4226	0,5215	2,2290	1,234	4,2734
15	0,4246	0,5245	2,2319	1,235	4,2553
16	0,4267	0,5274	2,2350	1,236	4,2372
17	0,4288	0,5304	2,2381	1,237	4,2194
18	0,4309	0,5334	2,2414	1,238	4,2016
19	0,4330	0,5365	2,2448	1,239	4,1840
20	0,4351	0,5396	2,2483	1,240	4,1666
21	0,4373	0,5427	2,2519	1,241	4,1493
22	0,4395	0,5458	2,2557	1,242	4,1322
23	0,4417	0,5490	2,2595	1,243	4,1152
24	0,4439	0,5523	2,2636	1,244	4,0983
25	0,4462	0,5555	2,2677	1,245	4,0816
26	0,4485	0,5589	2,2719	1,246	4,0650
27	0,4508	0,5622	2,2763	1,247	4,0485
28	0,4532	0,5656	2,2808	1,248	4,0322
29	0,4556	0,5690	2,2854	1,249	4,0160
30	0,4580	0,5725	2,2902	1,250	4,0000

Als Beispiel, wie die saccharimetrische Bierprobe auszuführen ist, diene Folgendes.

Man ermittelt zuerst die Saccharimeteranzeige des von Kohlensäure befreiten Bieres $= m$. Es sei dies gefunden $= 5$.

Man bestimmt ferner die Saccharimeteranzeige des gekochten Bieres $= n$. Es sei dies $= 6{,}6\%$.

Es ist also $n - m = 1{,}6$.

Der Alkoholgehalt A ist annäherungsweise, wenn man für c den mittleren Werth 2,24 annimmt (nach der Gleichung III. $A = (n - m)\,c$ $A = 1{,}6 \times 2{,}24 = 3{,}584\%$.

Wird dieser annähernde Alkoholgehalt verdoppelt, so erhält man $= 7{,}168$ als den Malzextract, woraus Alkohol, Kohlensäure, Hefe etc. geworden ist. Dazu ist zu addiren 6,6 der Malzextractgehalt des Bieres, und der Gesammtextractgehalt der Würze ist annähernd $= 13{,}768\%$.

Diesem Extractgehalte entspricht nach Tabelle II. Columne 5 der Atte-

nuationsquotient $q = 1,234$. Der wahre Werth für p wird hieraus nach Gleichung IV. $\left(p = \frac{qn - m}{q - 1}\right)$ gefunden

$$p = \frac{(6.6 \times 1,234) - 5}{1,234 - 1,0} = \frac{3,1444}{0,234} = 13,437.$$

Mittelst dieses Werthes sucht man nun [nach der Gleichung II. $A = (p - n)\, b$] den wahren Werth von A:

$$A = (13,437 - 6,6) \times 0.519 = 3,548.$$

Es sind also in dem Biere enthalten 6,600 Extract,
3,548 Alkohol.
Das zu 100 Fehlende ist = 89,852 Wasser
100,000.

Ein nicht geringer Vortheil, der sich an die saccharimetrische Bierprobe knüpft, ist der, dass man aus den Eigenschaften eines Bieres auf die der Würze schliessen kann, woraus es hervorgegangen. Dies ist sehr wichtig in Fällen, wo das Besteuerungsverhältniss sich nach der zum Biere genommenen Malzmenge richtet, wo also die Frage nach dem Extractgehalte der Würze häufig aufgeworfen wird.

Der Apparat und die Manipulationen, die zur Ausführung eines saccharimetrischen Versuches erforderlich sind, sind sehr einfach. Man bringt etwa 200 Grm. des Bieres in eine Glasflasche, die gut verkorkt ist, schüttelt es kräftig, öffnet einigemale den Kork, damit die Kohlensäure entweichen könne, und bringt nun 100 Grm. davon in eine Schale, worin man dasselbe über einer Weingeist- oder Gasflamme bis auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volums eindampft. Hierbei ist durch sorgfältiges Reguliren der Flamme zu sorgen, dass die Flüssigkeit nicht übersteige, was namentlich zu Anfang des Einkochens leichter geschieht. Der Inhalt der Schale wird durch Einstellen in kaltes Wasser auf etwa 17,5° C. abgekühlt, die Schale äusserlich gereinigt, auf die Wage gebracht und aus einem Tropfglase oder einer Spritzflasche so viel destillirtes Wasser zugegeben, dass genau das anfängliche Gewicht des entkohlensäuerten Bieres sammt Flasche erreicht wird. Ist dies geschehen, so wird mit einem Glasstabe gut umgerührt, dann, weil sich beim Einkochen Flocken ausschieden, die sich in dem zugesetzten Wasser nicht mehr lösen, filtrirt und nun das specifische Gewicht desselben genommen. Die Abkühlungsdauer, die das gekochte Bier braucht, wird benutzt zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des entkohlensäuerten, ungekochten Bieres.

Zu diesem Behufe dient das Saccharimeter, ein specielles Aräometer oder das Tausendgranfläschchen (siehe aräometrischen Anhang). Bequem ist es, ein nicht zu dickwandiges Gläschen mit gut schliessendem Glaspfropfe zu haben, dessen Gewicht in leerem Zustande genau durch eine Messingtara repräsentirt ist und welches genau etwa 50 Grm. Wasser von der Temperatur von 17,5° C. fasst. Man erhält dann durch Verdoppeln

des für die Flüssigkeit gefundenen Gewichtes das spec. Gewicht derselben, das des Wassers = 100 gesetzt.

Die Bestimmung des spec. Gewichtes gekochten, verdünnten Bieres geschieht ganz auf gleiche Weise.

Dies sind alle zur Berechnung der Bestandtheile des Bieres nothwendigen Bestimmungen.

Wolfbauer hat unter Zugrundelegung der von *Pasteur* angegebenen Zahlen der Zuckerzerlegung bei der Gährung, wonach 100 Gewichtstheile Zucker zerfallen in: 46,16 Gew.-Th. Alkohol, 44,15 Gew.-Th. Kohlensäure, 4,10 Gew.-Th. Glycerin und 1,55 Gew.-Th. Hefe, zur Berechnung der ursprünglichen Würzeconcentration folgende Formel aufgestellt:

$$p = \frac{2,0776\,A + E}{1 + 0,0107\,A},$$

worin A den Alkohol und E den Extractgehalt des Bieres bezeichnen. Der nach dieser Formel berechnete Würzeconcentrationsgrad fällt durchschnittlich um 0,1 bis 0,2 % höher aus, als der nach der Analyse aus dem gefundenen Alkohole und Extractgehalte berechnete.

§ 147. **Die hallymetrische Bierprobe** von *Fuchs*.

Die Methode hat den Vorzug, dass das Eindampfen des Bieres und Abwägen des getrockneten Extractes, was schwierig ist (s. oben § 145), umgangen wird. Es haben einige Chemiker ihr die völlige Schärfe abgesprochen, sie ist aber von *Buchner* gegen diesen Vorwurf in Schutz genommen worden, indem er experimentelle Belege brachte, die eine sehr gute Uebereinstimmung ihrer Resultate mit jenen durch die chemische Methode gewonnenen darthun. Die Grundlage dieser Methoden bilden folgende Sätze:

1) Das Löslichkeitsverhältniss des Kochsalzes in Wasser ist = 36 : 100 und dasselbe erleidet durch die Unterschiede der Temperatur, bei welcher die Versuche vorgenommen werden, keine wesentliche Aenderung*).

2) Die Gegenwart von Weingeist und Extract ändert nicht das Löslichkeitsverhältniss des Kochsalzes in dem nebst ihnen das Bier zusammensetzenden Wasser, die Löslichkeit nimmt also nur ab im Verhältniss

*) Während *Fuchs* die Löslichkeit des Kochsalzes bei allen Temperaturen bis zur Kochhitze des Wassers für ganz gleichbleibend angiebt, scheint diese doch noch anderen Autoren um ein Geringes mit dem Steigen der Temperatur zuzunehmen, jedoch nicht in einem Verhältnisse, dass es auf die hier gemachte Anwendung von merkbarem Einflusse wäre. *Unger* fand die Löslichkeit

	bei	0°	zu 36,1	in 100 Wasser
	-	100°	- 39	- - -
Gay Lussac	-	14°	- 36	- - -
	-	60°	- 37	- - -
Kopp . .	-	25°	- 35,7	- - -
Fehling .	-	12°	- 35,91	- - -
	-	100°	- 39,92	- - -

der Zunahme dieser beiden Gehaltsbestandtheile. Aus der Menge gelösten Kochsalzes wird daher auf den Gehalt eines gewogenen Bierquantums an diesen Bestandtheilen geschlossen werden können. Weil aber jeder der beiden Bestandtheile, Weingeist und Extract, seinen Einfluss auf die Löslichkeit des Kochsalzes hat, und im Biere also nur die Summe der beiden Wirkungen erkennbar ist, müssen zwei Versuche angestellt werden, um nach Austreibung des Weingeistes den alleinigen Einfluss des Extractes und durch Abzug desselben von der Summe beider den des Weingeistes kennen zu lernen.

Eigenthümlich ist dieser Methode ferner, dass der Verbrauch des Kochsalzes nicht durch Wägung, sondern durch Messung bestimmt wird.

Man hat zu dieser Probe die folgenden Hülfsmittel nöthig:

1) reines trocknes Kochsalz. Dieses stellt man sich nach *Fuchs* dar durch Lösen des käuflichen in Kalkwasser (dadurch wird die Bittererde ausgeschieden), die Lösung wird filtrirt und mit Chlorbaryumlösung versetzt (zur Entfernung der Schwefelsäure), so lange noch Trübung erfolgt; es wird aufs Neue filtrirt und kohlensaures Ammoniak mit etwas Aetzammoniak zugegeben (wodurch der Kalk gefällt wird), darauf 24 Stunden stehen gelassen und mit kleesaurem Ammoniak geprüft, ob noch innerhalb einer Stunde Trübung erfolgt. Wenn dies nicht geschieht, wird zur Trockne verdampft und (zur Vertreibung des Salmiaks) etwas geglüht. Nun wird es zerrieben und durch ein Sieb geschlagen (das Sieb von *Fuchs* hatte Messingdrähte von 0,0458 par. Linie Stärke und Maschen von 0,0673 Linie Breite und 0,0757 Linien Länge), und in verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Alles zu gebrauchende Salz muss durch das gleiche Sieb getrieben werden;

2) das Hallymeter, bestehend aus einer 13 cm langen, 4 cm weiten Glasröhre, an deren eines Ende eine engere 14 cm lange, 1 cm weite Glasröhre angeschmolzen und an ihrem unteren Ende zugeblasen ist, so dass man ein cylindrisches Gefäss, unten enge und am oberen Theile weiter, erhält. Der engere Theil des Instruments, der trichterartig in den weitern übergehen muss, wird graduirt und zwar auf folgende Art:

Die Einheit der Maasseintheilung giebt der Raum ab, der von einem Gran*) des gesiebten Kochsalzes, wenn es durch Schütteln möglichst

*) Die von *Fuchs* gebrauchte Gewichtseinheit ist das Gran; wir ändern daran, obschon wir im ganzen Buche so viel als möglich dem Grammgewichte den Vorzug gaben, deshalb nichts, weil die auf dies Gewicht basirten Dimensionen der übrigen Apparate dadurch vielleicht in einem Verhältniss geändert werden müssten, das der Genauigkeit der Resultate oder Leichtigkeit der Ausführung der Versuche Abbruch thun könnte. Es übersetzen z. B. in Decigramme, gäbe etwas unnöthig grosse Mengen von Bier und Kochsalz, Centigramme viel zu kleine. Am besten liessen sich halbe Decigramme dem Gran substituiren. Es ist übrigens deshalb, weil die Einheit dieser Versuche das Gran ist, doch nicht das Pfund mit Lothen und dem der immerwährenden Umrechnung bedürfenden Gefolge hier angenommen, da kein anderer Name einer Gewichtseinheit vor-

zusammengebracht worden, ausgefüllt wird. Man bringt z. B. 300 Gran Wasser mit 113 Gran des gesiebten Kochsalzes zusammen, es werden davon nur 108 (100 : 36) Gran gelöst werden und 5 Gran ungelöst bleiben. Diese Mischung von Wasser und Kochsalz giesst man in das Hallymeter, das Absetzen des Salzes bewirkt man durch schnelle kurze Stösse des Instrumentes auf einen Holztisch, Umrühren mit einem Drahte und wiederholtes Stossen, bis das Volumen nicht mehr abnimmt. Man markirt sich die Stelle mit einer feinen Feile. Das Nämliche wird mit neuen 5 Gran bei einer Auflösung ungelöst gebliebenen Salzes vorgenommen, und so 8 — 9mal. Die Zwischenräume, 5 Gran entsprechend, werden mit der Theilmaschine in 5 Theile abgetheilt und mit der Feile markirt, jeder Grantheil noch in 5tel abgetheilt. Man findet übrigens in Magazinen chemischer Geräthschaften, vornehmlich in München, diese Apparate vorräthig; und begreiflich ist auch, dass nur ein Normalinstrument auf die genannte umständliche Art hergestellt werden muss, die nachfolgenden aber mit Quecksilber, das man aus dem ersten Instrument, entsprechend der Eintheilung, eingiesst. Es ist übrigens nach *Otto* nothwendig, dass man die gekauften Hallymeter genau controlire;

3) eine Wage, die bei einer Gesammtbelastung von 2500 Gran (150 bis 160 Grm.) noch $^1/_{10}$ Gran ($^1/_{160}$ Grm.) Ausschlag giebt; dazu mehrere Gewichte, je eines von 1000, 500, 350, 180 Gran; mehrere von 10, 5, 2 und 1 Gran und bis herab zu $^1/_{10}$ Gran;

4) andere Geräthe, die übrigens zu den allgemein üblichen chemischen Utensilien gehören, wie mehrere dünnwandige, flachbodige Glaskolben, die 5 — 6 Unzen Wasser fassen, Weingeistlampe, Trichter, Statif für das Hallymeter, Taren für die Glaskolben, eine Tausendgran-Mensur, eine Tropfflasche, Glanzpapier, Bartfedern und andere weniger wesentliche Dinge.

Das Verfahren ist folgendes:

Man wägt 1000 Gran Bier ab (die Mensur von 1000 Gran erleichtert das Wägen, weil man nahezu die erforderliche Menge sogleich schon bereit hat, sie kann es aber nicht ersetzen), Tropfglas und Fliesspapierstreifen leisten dazu gute Dienste. Dazu werden 330 Gran gepulvertes Kochsalz abgewogen, dieses wird ohne Verlust in den Kolben zu dem Biere gebracht, dieses in laues Wasser von höchstens 37,5° C. mehrere Minuten lang gestellt und zuweilen sorgfältig geschüttelt. Es entweicht hierdurch beinahe alle Kohlensäure (kein Weingeist), der Kolben wird getrocknet, abgekühlt und gewogen; was er jetzt weniger wiegt als eine Tara und 1330 Gran, ist die verlorene Kohlensäure, die in 1000 Gran Bier enthalten war.

---

kommt, als das Gran, und man nicht die Resultate auf bürgerliche oder Medicinalpfunde, sondern auf 1000 Gran zurückführt. Uebrigens (siehe II. Anhang, Maass- und Gewichtsreductionen) sind 16 Gran bayer. Medicinalgewicht = 2 Grm.

Nun wird die Oeffnung dieser Digerirflasche mit dem Daumen fest geschlossen und unter Schütteln umgekehrt, so dass sich das ungelöste Kochsalz auf dem Daumen sammelt; man hält sie über das Hallymeter und zieht den Daumen weg, so dass Salz und Bier in dieses Messinstrument fallen, was ohne den geringsten Verlust geschehen kann. Das Salz im Hallymeter wird, wie oben beim Graduirverfahren für dasselbe angegeben, mittelst Aufstossen und Hülfe des Drahtes möglichst eng zusammengedrängt, und nun (bis auf wo möglich 10tel Gran) abgelesen, wie viel Kochsalz ungelöst geblieben. Diese Menge zieht man von 330 Gran ab und multiplicirt das so gefundene Gewicht des aufgelösten Kochsalzes mit 2,778 $\left(\frac{100}{36} = 2,778\right)$, so erhält man die Menge des freien Wassers in dem untersuchten Biere, und damit die Summe von Extract und Weingeist.

Ein zweiter Versuch mit 1000 Gran des Bieres in einem eben solchen Kolben ist nun noch vorzunehmen. Dieses Quantum wird bis etwa unter die Hälfte abgedampft, wobei der Weingeist entweicht. Der Kolben wird mit dem Rückstande auf die Wage gebracht und destillirtes Wasser zugesetzt, bis dass der Inhalt desselben genau 500 Gran ausmacht. Nun werden 180 Gran Kochsalz zugesetzt, geschüttelt und, sobald sich nichts mehr löst, der ganze Inhalt, wie im vorigen Versuche, in das Hallymeter übergegossen, der Rückstand des ungelösten Kochsalzes gemessen, von 180 abgezogen, der Rest mit 2,778 multiplicirt und so auf dieselbe Weise, wie oben, das Wasser bestimmt, das in den 500 Gran Flüssigkeit war.

Man zieht das berechnete Wasser von 500 ab und erhält die in den 1000 Gran Bier enthalten gewesene Extractmenge. Wird diese addirt zu dem Wasser, das man im ersten Versuche erhielt, und zur Kohlensäure, so ergiebt sich der Weingeist als der Unterschied dieser Summe und der Zahl 1000.

Man habe z. B. gefunden, dass die Gewichtsabnahme durch Verdunstung der Kohlensäure 2 Gran betrug. Das ungelöste Kochsalz

im 1. Versuche habe 35,5 betragen, gelöst wurden also 294,5,
- 2. - - 28,5 - - - - 151,5.

Man hat im 1. Versuche $294,5 \times 2,778 = 818,1$ Wasser,
- - - 2. - $151,5 \times 2,778 = 420,8$ -

Daher $500 - 420,8 = 79,2$ Extract;
und somit 818,1 freies Wasser;
2,0 Kohlensäure;
79,2 Extract;
100,7 Weingeist;
in 1000,0 Bier.

Es ist nun aber noch eine wichtige Correctur vorzunehmen: der

Weingeist, auf die oben angegebene Art gefunden, hält immer etwas Wasser zurück, und zwar ist das Verhältniss von absolutem Alkohol und Wasser in demselben veränderlich, je nach dem grösseren oder geringeren Alkoholgehalte des Bieres. Deshalb wurde durch Versuche und Rechnung von *Schaffhäutl* eine Tabelle hergestellt, welche für die jedesmalige Menge des hallymetrisch gefundenen Weingeistes das Verhältniss des absoluten Alkohols darin angiebt.

Im obigen Beispiele haben wir 100,7 Tausendtel wasserhaltigen Weingeist, in diesem ist nach der Tabelle enthalten 55,052 % absoluter Alkohol. Darum ist dieses als der Alkoholgehalt einzuschreiben, und 100,7— 55,052 = 44,948 wäre dem Wasser eigentlich zuzufügen. Der Gebrauch ist jedoch der, dass man eine besondere Colonne in jeder tabellarischen Reihe von Bieruntersuchungen für dieses mit Alkohol enger verbundene Wasser aufstellt. Man hätte also:

Freies Wasser	Weingeist		Extract	Kohlensäure
	Wasser	Alkohol		
818,1	44,948	55,052	79,2	2,0.

Die Tabelle, die das Verhältniss zwischen Alkohol und Wasser aus der hallymetrisch gefundenen Weingeistmenge angiebt, ist folgende:

Weingeist der Salzlösung gegenüber	Alkoholgehalt corr. n.d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extractgehalts	Differenzen	Weingeist der Salzlösung gegenüber	Alkoholgehalt corr. n.d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extractgehalts	Differenzen	Weingeist der Salzlösung gegenüber	Alkoholgehalt corr. n.d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extractgehalts	Differenzen
15	5,34		40	22,05	55	65	36,43	61
16	5,75	41	41	22,61	56	66	37,04	61
17	6,16	41	42	23,17	56	67	37,58	54
18	6,58	42	43	23,72	55	68	38,10	52
19	6,99	41	44	24,28	56	69	38,62	52
20	7,40	41	45	24,83	55	70	39,14	52
21	7,81	41	46	25,39	56	71	39,66	52
22	8,23	42	47	25,95	56	72	40,17	51
23	8,64	41	48	26,50	55	73	40,69	52
24	9,04	40	49	27,06	56	74	41,21	52
25	9,47	54	50	27,61	55	75	41,73	52
26	10,01	54	51	28,17	56	76	42,25	52
27	10,72	71	52	28,73	56	77	42,77	52
28	11,55	83	53	29,28	55	78	43,29	52
29	12,38	83	54	29,84	56	79	43,81	52
30	13,21	83	55	30,40	56	80	44,33	52
31	14,04	83	56	30,95	55	81	44,85	52
32	14,87	83	57	31,56	61	82	45,37	52
33	15,70	83	58	32,17	61	83	45,88	51
34	16,53	83	59	32,78	61	84	46,40	52
35	17,36	83	60	33,39	61	85	46,92	52
36	18,21	84	61	34,00	61	86	47,44	52
37	19,07	86	62	34,61	61	87	47,96	52
38	20,90	83	63	35,21	61	88	48,48	52
39	21,50	60	64	35,82	61	89	49,00	52

Weingeist der Salzlösung gegenüber	Alkoholgehalt corr. n. d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extractgehalts	Differenzen	Weingeist der Salzlösung gegenüber	Alkoholgehalt corr. n. d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extractgehalts	Differenzen	Weingeist der Salzlösung gegenüber	Alkoholgehalt corr. n. d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extractgehalts	Differenzen
90	49,52	52	143	76,83	51	196	103,89	52
91	50,04	52	144	77,33	50	197	104,40	51
92	50,56	52	145	77,83	50	198	104,91	51
93	51,07	51	146	78,34	51	199	105,42	51
94	51,60	53	147	78,84	50	200	105,93	51
95	52,11	51	148	79,35	51	201	106,44	51
96	52,63	52	149	79,85	50	202	106,95	51
97	53,15	52	150	80,36	51	203	107,47	52
98	53,67	52	151	80,87	51	204	107,98	51
99	54,19	52	152	81,38	51	205	108,49	51
100	54,70	51	153	81,89	51	206	109,00	51
101	55,22	52	154	82,40	51	207	109,51	51
102	55,73	51	155	82,91	51	208	110,08	57
103	56,25	52	156	83,43	52	209	110,65	57
104	56,76	51	157	83,94	51	210	111,22	57
105	57,28	52	158	84,45	51	211	111,78	56
106	57,79	51	159	84,96	51	212	112,35	57
107	58,31	52	160	85,47	51	213	112,92	57
108	58,82	51	161	85,98	51	214	113,49	57
109	59,34	52	162	86,49	51	215	114,06	57
110	59,85	51	163	87,01	52	216	114,62	56
111	60,37	52	164	87,52	51	217	115,19	57
112	60,88	51	165	88,03	51	218	115,76	57
113	61,40	52	166	88,54	51	219	116,33	57
114	61,91	51	167	89,05	51	220	116,90	57
115	62,43	52	168	89,56	51	221	117,46	56
116	62,94	51	169	90,07	51	222	118,03	57
117	63,46	52	170	90,59	52	223	118,60	57
118	63,97	51	171	91,10	51	224	119,17	57
119	64,49	52	172	91,61	51	225	119,74	57
120	65,00	51	173	92,12	51	226	120,30	56
121	65,52	52	174	92,63	51	227	120,87	57
122	66,03	51	175	93,14	51	228	121,44	57
123	66,55	52	176	93,66	52	229	122,01	57
124	67,06	51	177	94,17	51	230	122,58	57
125	67,58	52	178	94,68	51	231	123,14	56
126	68,09	51	179	95,19	51	232	123,71	57
127	68,61	52	180	95,70	51	233	124,28	57
128	69,12	51	181	96,21	51	234	124,85	57
129	69,64	52	182	96,72	51	235	125,42	57
130	70,15	51	183	97,24	52	236	125,98	56
131	70,67	52	184	97,75	51	237	126,55	57
132	71,18	51	185	98,26	51	238	127,12	57
133	71,70	52	186	98,77	51	239	127,69	57
134	72,21	51	187	99,28	51	240	128,26	57
135	72,73	52	188	99,79	51	241	128,82	56
136	73,24	51	189	100,30	51	242	129,39	57
137	73,76	52	190	100,82	52	243	129,96	57
138	74,27	51	191	101,33	51	244	130,53	57
139	74,79	52	192	101,84	51	245	131,10	57
140	75,30	51	193	102,35	51	246	131,66	56
141	75,82	52	194	102,86	51	247	132,23	57
142	76,32	50	195	103,37	51	248	132,80	57

Weingeist der Salzlösung gegenüber	Alkoholgehalt corr. n.d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extractgehalts	Differenzen	Weingeist der Salzlösung gegenüber	Alkoholgehalt corr. n.d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extractgehalts	Differenzen	Weingeist der Salzlösung gegenüber	Alkoholgehalt corr. n.d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extractgehalts	Differenzen
249	133,37	57	267	143,59	57	285	153,82	57
250	133,94	57	268	144,16	57	286	154,38	56
251	134,50	56	269	144,73	57	287	154,95	57
252	135,07	57	270	145,30	57	288	155,62	57
253	135,64	57	271	145,86	56	289	156,09	57
254	136,21	57	272	146,43	57	290	156,66	57
255	136,78	57	273	147,00	57	291	157,22	56
256	137,34	56	274	147,57	57	292	157,79	57
257	137,91	57	275	148,14	57	293	158,36	57
258	138,48	57	276	148,70	56	294	158,93	57
259	139,05	57	277	149,27	57	295	159,50	57
260	139,62	57	278	149,84	57	296	160,06	56
261	140,18	56	279	150,41	57	297	160,63	57
262	140,75	57	280	150,98	57	298	161,20	57
263	141,32	57	281	151,54	56	299	161,77	57
264	141,89	57	282	152,11	57	300	162,34	57
265	142,46	57	283	152,68	57			
266	143,02	56	284	153,25	57			

In neuerer Zeit ist von *A. Metz* eine aräometrische Bestimmungsmethode des Bieres vorgeschlagen worden; wir verweisen darüber auf die Originalarbeit im Bayer'schen Bierbrauer, von *A. Metz* redigirt, oder auf *Wagner*, Jahresbericht d. chem. Technol. 1870, S. 475.

Wir lassen hier noch zum Schlusse, um vielleicht da oder dort Anhaltspunkte zu liefern, noch einige Beispiele von Bieruntersuchungen folgen.

Lermer publicirte folgende Resultate:

	Alkohol	Extract	Eiweissstoff in		Asche
			100 Th. Bier	100 Th. Extract	
1) Hofbräuhaus Bockbier . .	5,08	7,83	0,87	11,15	0,28
2) Hofbräuhaus Sommerbier .	3,88	4,93	0,43	8,71	0,23
3) Hofbräuhaus Weissbier . .	3,51	4,73	0,53	12,19	0,15
4) Hofbräuhaus weisses Bockbier	4,41	4,55	0,39	8,85	0,18
5) Spaten Bockbier	5,23	8,50	—	—	—
6) Zacherl Salvatorbier . . .	4,49	9,63	0,67	6,99	—
7) Löwenbräu Winterbier . .	3,00	5,92	—	—	0,25

§ 148. **Bierverfälschung und verdorbene Biere.**

Bier, das anfängt sauer zu werden, in welchem also ein Theil des Weingeistes zu Essigsäure geworden, röthet gleich anfangs beim Erwärmen, wenn die Kohlensäure entwichen ist, stark das Lacmuspapier; leichte und rasch vergohrene (obergährige) Biere zeigen dies häufig, sie kochen, ohne zu stossen, bleiben in der Hitze ganz klar, trüben sich aber

(durch ausgeschiedenen, in der Essigsäure gelöst gewesenen Kleber) beim Zusatz von etwas Aetzkali. Die Gehaltsprobe, die bei normalen Bieren etwas mehr Weingeist als Extract liefert, zeigt bei diesem einen geringeren Weingeistgehalt. Auch zeigen solche Biere nie den kleinblasigen, steifen, rahmartigen Schaum, da sie immer kohlensäurearm sein müssen. Die Säuerung des Bieres kündigt sich ausserdem durch Röthlichwerden, und durch den Geruch und Geschmack deutlich an.

Ist Pottasche oder Soda oder doppeltkohlensaures Natron zum Entsäuern des Bieres angewandt worden (ein Mittel, das jedoch nur von kurz dauernder Wirkung ist, da damit der immer fortschreitenden Essigbildung nicht Einhalt gethan wird), so muss sich diese in der Asche des Extractes finden. Es ist aber, ehe man auf absichtlichen Zusatz schliessen darf, die höchse Vorsicht zu empfehlen, denn eine gewisse Menge kohlensaures Kali muss die Asche des Extractes, als von der Gerste und dem Hopfen herrührend, enthalten, und zwar hat man nahezu 0,6 Tausendtel in ganz tadelfreiem Biere gefunden. In einem Liter Bier dürfen also 6 Decigrm. kohlensaures Alkali enthalten sein, ohne dass man dieses betrügerischer Absicht zuschreiben dürfte.

Unvollkommen vergohrene Biere zeigen einen Ueberschuss von Kleber. Dieser Bestandtheil kann, namentlich wenn er in Essigsäure gelöst darin enthalten sein sollte, dem Biere sehr unangenehme Eigenschaften ertheilen, die, von dem Trinkenden empfunden, es leicht schädlicher Zusätze verdächtig machen können. Aber auch dieser Bestandtheil lässt sich ohne besondere Bemühung im Verlaufe der Gehaltsprobe finden. Beim Kochen des Bieres nämlich, wie es zur Vertreibung des Alkohols geschehen muss, scheidet sich der Kleber in dicken, schleimigen Flocken ab, die sich an die Gefässwände hängen, und das Kochen erfolgt unter starker Schaumbildung und Stossen.

Man will einerseits narkotische Stoffe (Opium, Kokkelskörner, Strychnin, Brechnuss), um die berauschenden Wirkungen des Bieres zu erhöhen, andererseits Bitterstoffe, wie Weidenbitter, Wermuth, Wachholder, Quassia, Enzian, Ingwer, Pikrinsäure, in einigen Bieren entdeckt haben. Schwachen Bieren eine künstliche falsche Stärke zu gehen ist immer eine gefährliche Sache, da sie wegen ihrer Armuth an Weingeist allzuleicht sauer werden müssen, und es möchte dieses deshalb selten vorkommen. Zusatz von Branntwein würde bald durch den Geschmack und bei der Bierprobe sich zeigen. Die nicht dem Hopfen angehörenden Bitterstoffe unterscheiden sich von diesem mehrfach. Der Hopfen liefert nicht nur dem Biere das Hopfenbitter, sondern auch den Wohlgeruch des Hopfenöls. Wird eingekochtes Bier mit Kochsalz versetzt, so tritt der eigentliche Geruch desselben sehr charakteristisch hervor und nicht hineingehörige Beimengungen sind ziemlich leicht zu entdecken.

Dragendorff und *Kubicki* empfehlen zur Nachweisung und Bestimmung der Alkaloide, sowie anderer giftiger Substanzen und Bitterstoffe im Biere folgendes Verfahren. Vorerst isoliren sie die genannten Körper, indem sie die zu untersuchende Flüssigkeit mit Petroleumäther, Benzin oder Chloroform, sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung, ausschütteln; durch Verjagung dieser Lösungsmittel verbleiben die in Frage stehenden Substanzen und können dann durch besondere, näher zu beschreibende Reactionen specieller charakterisirt werden.

Die Operationen sind die folgenden: Eine grössere Quantität des betreffenden Bieres wird im Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft, mit der 3—4fachen Menge 85procentigem Weingeiste versetzt und zur vollständigen Abscheidung von Gummi, Dextrin und Eiweissstoffen 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf filtrirt man und destillirt den Alkohol vom Filtrate ab. Den Rückstand lässt man wieder 12 Stunden stehen, um den Rest von oben genannten Substanzen abzuscheiden, filtrirt dann nochmals, säuert mit verdünnter H_2SO_4 das Filtrat an, das man hierauf mit $^1/_4$—$^1/_2$ seines Volumens Petroleumäther versetzt und $^1/_2$ Stunde lang schüttelt. Dann überlässt man das Ganze in einem Scheidetrichter sich selbst, bis vollständige Trennung der beiden Flüssigkeiten stattgefunden hat. Die untere wässerige Schicht wird abgelassen und für weitere Untersuchungen aufbewahrt. Die obere (Petroleum-) Schicht wäscht man zur Entfernung der letzten Antheile der ausgeschüttelten Flüssigkeit sorgfältig mit destillirtem Wasser, filtrirt und überlässt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung (damit nicht durch höhere Temperatur leichtflüchtige Materien fortgehen).

Die zurückgebliebene Flüssigkeit wird dann auf gleiche Weise mit Benzin und Chloroform ausgeschüttelt.

Endlich macht man sie mit Ammoniak alkalisch und unterwirft sie einer neuen Schüttel-Extraction, der Reihe nach mit den genannten Lösungsmitteln.

Folgendes Reactionsschema giebt nun über die Natur der zugesetzten schädlichen Bitterstoffe und Alkaloide Aufschluss.

A. Ausschütteln in saurer Lösung.

I. Verdunstungsrückstand vom Petroleumäther.

1. Krystallinisch, gelblich, schwer flüchtig. Die Lösung bleibt gelb und färbt Seide und Wolle gelb. KCy und KSH entwickeln beim Erwärmen eine bluthrothe Farbe **Pikrinsäure.**
2. Amorph, weiss, scharfschmeckend und hautröthend **Capsicin.**

II. Verdunstungsrückstand vom Benzin.

1. Krystallinisch.
   a) Nicht bitter, durch K O H purpurroth gefärbt **Aloëtin.**
   b) Bittter, durch K O H gelb, beim Erwärmen braun gefärbt **Daphnin.**

2. Amorph.
   a) Von H_2SO_4 rothbraun gefärbt, von Tannin gefällt **Quassiin.**
   b) Mit verdünnter H_2SO_4 erhitzt, Geruch des Menyantholzes mit Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung öliger Tropfen **Menyanthin.**
   c) Von H_2SO_4 blutroth, später braunroth gefärbt, von H Cl grünlich gelöst; die Lösung wird nach Erwärmen braun, trübe und scheidet ölige Tropfen aus **Cnicin.**
   d) Von H_2SO_4 braun, später violettblau gelöst, ebenso von Molybdänschwefelsäure **Absynthiin.**
   e) Von H_2SO_4 hochroth, von Molybdänschwefelsäure schön kirschroth gelöst, von Tannin gelbweiss gefällt **Colocynthin.**
   f) Von H_2SO_4 braun gefärbt, von H Cl grünlich gelöst, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit braun, trübe **Erythrocentaurin?**
   g) Von H_2SO_4 rein braun, von K O H gelb, beim Erwärmen ebenfalls braun gefärbt; von HNO_3 (1,42 spec. Gew.) roth gefärbt **Gentianbitter?**

(Ausserdem eventuell ein Rest des Capsicins.)

III. Verdunstungsrückstand vom Chloroform.

1. Krystallinisch.
   a) Reagirt nicht alkalisch. Von H_2SO_4 schön gelb gelöst; mit KNO_3 gemengt, dann mit H_2SO_4 durchfeuchtet und endlich mit conc. NaOH versetzt, entsteht eine ziegelrothe Färbung **Pikrotoxin.**
   b) Reagirt alkaloidisch **Opium-Alkaloïde.**

2. Amorph.
   a) Nicht bitter. Wird durch K O H purpuroth **Rest des Aloëtins.**
   b) Bitter. Von K O H gelb gefärbt. Durch Lösen in Benzin und Verdunsten krystallisirt zu erhalten **Rest des Daphnins.**
   c) In Aether unlöslich.
      α) Von H_2SO_4 rothbraun gefärbt, von Tannin gefällt **Rest des Quassiins.**

β) Mit verdünnter H_2SO_4 erhitzt, Geruch des Menyanthols unter Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung öliger Tropfen — **Grösserer Theil des Menyanthols.**

γ) Von H_2SO_4 blutroth, dann braunroth gefärbt, von HCl grünlich gelöst, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit braun, trübe und scheidet ölige Tropfen aus — **Rest des Cnicins.**

d) In Aether löslich.

α) Von H_2SO_4 braun, dann violettblau gelöst, ebenso von Molybdänschwefelsäure — **Rest des Absynthiins.**

β) Von H_2SO_4 hochroth gelöst, von Molybdänschwefelsäure schön kirschroth; von Tannin gelbweiss gefällt — **Rest des Colocynthins.**

γ) Von H_2SO_4 braun gefärbt, von HCl grünlich gelöst, beim Erhitzen wird die Flüssigkeit braun, trübe und scheidet ölige Tropfen aus — **Grösserer Theil des Erythrocentaurins?**

B. Ausschütteln in ammoniakalischer Lösung.

I. Verdunstungsrückstand vom Benzin.

Ist krystallinisch.

1. Wirkt pupillenerweiternd.

a) $PtCl_4$ fällt die wässerige Lösung nicht, die H_2SO_4-Lösung riecht beim Erwärmen eigenthümlich — **Atropin.**

b) $PtCl_4$, in der gerade nöthigen Menge angewendet, fällt — **Hyoscyamin.**

2. Wirkt nicht pupillenerweiternd.

Die Lösung in H_2SO_4 wird durch chromsaures Kali blau — **Strychnin.**

II. Verdunstungsrückstand vom Chloroform.

1. H_2SO_4 löst in der Kälte farblos.

a) Die Lösung färbt sich auch beim Erwärmen wenig und wird, nachdem sie wieder erkaltet ist, durch HNO_3 blauviolett. Fe_2Cl_6 bläut den Stoff; Molybdänschwefelsäure löst ihn sogleich violett — **Morphin.**

b) Die Lösung wird in der Wärme blauviolett — **Papaverin.**

2) H_2SO_4 löst graubraun und die Lösung wird beim Erhitzen bluthroth **Narceïn.**

III. Verdunstungsrückstand vom Amylalkohol.

(Mit Amylalkohol schüttelt man nur aus, wenn man auf Salicin prüfen will.)

H_2SO_4 löst sogleich rein roth. Beim Erwärmen mit H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ tritt der Geruch nach salicyliger Säure auf **Salicin.**

Wie man aus diesem Schema ersieht, können (bei der sauren Lösung) einige der angegebenen Stoffe noch einmal im Rückstande der Chloroformausschüttelung nachgewiesen werden, nachdem sie schon im Ausschüttelungsrückstande des vorhergehenden Extractionsmittels, des Benzins, constatirt worden sind. Bei Anwendung grösserer Quantitäten des Lösungsmittels oder durch wiederholtes Extrahiren liesse sich auf jeden Fall die ganze Menge des Stoffes in Lösung bringen, was, wenn erstere nur gering ist, von Nutzen sein möchte. Auf der anderen Seite lassen sich manche Verfälschungen, die sonst auch durch Benzin ausgezogen werden, im Rückstande der Chloroformlösung besser neben einander unterscheiden, wie dies z. B. für Cnicin und Erythrocentaurin der Fall ist, deren Trennung im Rückstande vom Chloroform durch Aether leicht bewerkstelligt wird.

Im Allgemeinen möge man daher nur dann zu einer Wiederholung der Ausschüttelung schreiten, wenn die Menge des vermutheten, in der ersten Untersuchung angedeuteten Stoffes nicht gross genug ist, um die betreffenden Reactionen deutlich zu zeigen.

Was die Genauigkeit dieser Untersuchungen anbelangt, so hat *Dragendorff* auf diesem Wege in 600 C. C. Bier noch nachweisen können: etwa 4 Grm. Quassia, Wermuth (Princip: Absynthiin), Bitterklee (Princip: Menyanthin), Herbstzeitlosensamen (Princip: Colchicin), 0,5 Grm. Coloquinten oder Kokkelskörner (Colocynthin), 0,1 Grm. spanischer Pfeffer (Princip: Capsicin), 0,05 Grm. Aloë (Princip: Aloëtin), 0,0005 Grm. Atropin (oder 0,06 Grm. Belladonnablätter), eben so viel Hyoscyamin (0,25 Grm. Bilsenkraut entsprechend), 0,0003 Grm. Strychnin, 3 Grm. Cardobenedictenkraut (Princip: Cnicin), Weidenrinde (oder 0,05 Grm. Salicin) und Seidelbast (Princip: Daphnin); dagegen konnten selbst 6 Grm. Gentiana nicht mehr deutlich nachgewiesen werden.

Handelt es sich bei einem Biere nur um die Nachweisung des Absynthiins, so kann man nach *Griessmayer* folgendes einfache Verfahren einschlagen. 100 C.C. werden mit Bleiessig gefüllt, der Ueberschuss des Bleies mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat auf die Hälfte verdampft, mit Ammoniak im Ueberschuss und mit 50 C. C. Amylalkohol versetzt und hierauf tüchtig durchgeschüttelt. Die Amylalkohollösung wird auf $^1/_3$ eingedampft und alsdann geprüft. Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht giebt bei Anwesenheit von Absynthiin so-

fort blauviolette Streifen, die in rothviolett übergehen. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen sofort reducirt, Kupferlösung jedoch nicht. Eine concentrirte Lösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure wird sofort tiefblau. Goldchlorid wird beim Erwärmen schwach reducirt, aber der wässerige Auszug reducirt es vollständig. Phosphormolybdänsäure giebt mit dem wässerigen Auszuge braune, mit dem Amylauszuge eine gelbe Färbung.

Hoffmann und *Graham* in London haben Bier untersucht, das eines Zusatzes von Strychnin verdächtig war. Sie überzeugten sich, dass 1 Gran Strychnin, einer Gallone ($4^1/_2$ Liter) Bier zugesetzt, sich noch deutlich nachweisen lasse durch Schütteln des Bieres mit 2 Unzen Thierkohle, Filtriren, Kochen der Kohle mit 8 Unzen Alkohol, unter Ersetzen der verdunsteten Alkoholmenge, Filtriren, Abdestilliren des Alkohols, Versetzen des Rückstandes mit etwas Kalilauge, Schütteln mit Aether und Verdunsten der Aetherlösung auf einem Uhrglase, Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure und Einschieben eines Stückchens chromsauren Kalis oder rothen Cyaneisenkaliums, wodurch eine violette Färbung von dem Krystall sich über die Flüssigkeit verbreitet. In vorkommenden Fällen kann diese Methode als sicherste Richtschnur zur Auffindung des genannten narkotischen Stoffes gelten, und sie macht wahrscheinlich, dass andere ähnliche Stoffe durch Kohle abscheidbar sind.

Pohl benutzt zur Nachweisung der Pikrinsäure ihre Eigenschaft, die thierische Faser direct gelb zu färben. Man erwärmt das Bier mit Wollgarn auf dem Wasserbade, indem man vorher zweckmässig mit etwas H Cl ausäuert. Der Farbstoff schlägt sich vollständig auf der Wolle nieder; mit Cyankalium betupft, bilden sich rothe Flecken.

Färbende Extractivstoffe aus dem Biere, mit der Pikrinsäure vom Garne angezogen, geben diesem oft eine schmutzigbräunlichgelbe Färbung; zu einer ganz scharfen Erkennung von selbst äusserst minimalen Quantitäten dieses schädlichen Stoffes ist daher das verbesserte Verfahren von *H. Brunner* zu empfehlen, welcher die Pikrinsäure dadurch isolirt und concentrirt, dass er sie mit Ammoniakflüssigkeit von der Wolle abzieht. Dann filtrirt er, dampft die Lösung des Ammonpikrats bis auf einen ganz geringen Rückstand im Wasserbade ein und setzt hierauf etwas Cyankaliumlösung zu behufs Erzeugung des charakteristischen rothen Kaliumisopurpurats. *Brunner* will in einem Schoppen Bier auf diese Weise selbst nur 1 mgr Pikrinsäure nachgewiesen haben.

Um dem Biere Farbe zu geben, wird zuweilen Lakritzensaft, gebrannte Cichorie, Caramel, gebrannter Syrup zugesetzt. Der holländische Syrup dient ferner, um einen Theil des Malzextractes zu ersetzen, da er bei der Gährung Kohlensäure und Weingeist liefert. Alle diese Zusätze geben sich in der Regel durch den Geschmack zu erkennen, durch chemische Mittel sind sie nicht leicht sicher nachweisbar.

Nach *Schuster* wird Zuckercouleur im Biere nachgewiesen, indem man das letztere mit Tanninlösung schüttelt. Dabei wird es entfärbt, wenn es rein ist, nicht aber, wenn es mit Zuckercouleur künstlich gedunkelt worden war.

In Bier, das mit Syrup gebraut worden, wird das Verhältniss von Alkohol und Extract insofern geändert sein, als ersterer gegenüber letzterem viel reichlicher darin enthalten sein muss. Es wird ferner der Aschenrückstand des Extractes ärmer sein an phosphorsauren Salzen.

Um den Nachweis zu führen, dass ein Bier unter theilweiser Verwendung von Traubenzucker gebraut worden ist, schlägt *Haarstick* die von *Neubauer* angegebene Methode der Erkennung des käuflichen Kartoffelzuckers in gallisirten Weinen vor. Dieselbe beruht auf dem Vorhandensein grosser Mengen dextrinartiger Körper im Kartoffelzucker, welche sich der Gährung entziehen und sich durch eine starke Rechtsdrehung der Polarisationsebene auszeichnen. (Siehe auch Cap. XXVIII. Wein.) Zur Nachweisung dieser unvergährbaren Stoffe wird ein Liter Bier auf dem Wasserbade zu einem dünnen Syrup eingedampft und nun unter Umrühren 300 C.C. Alkohol von 90 % cubikcentimeterweise zugefügt, wodurch das meiste Dextrin ausgeschieden wird. Man fügt alsdann Alkohol von 95 % nach und nach in kleinen Portionen von 3—4 C.C. so lange zu, bis keine weitere Trübung entsteht, alles Dextrin also vollständig ausgeschieden ist. Nach 12 Stunden wird filtrirt, der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in 300 bis 500 C.C. destillirtem Wasser gelöst und die Lösung mit ausgewaschener Hefe versetzt bei 20° C. der Gährung überlassen. Setzt man nach 1 bis 2 Tagen noch etwas frische Hefe zu, so ist die Gährung am vierten Tage vollständig beendigt und die Flüssigkeit zeigt im Polarisationsapparate keine Drehung, wenn die Biere ohne Traubenzucker bereitet worden sind. Im entgegengesetzten Falle zeigt die Flüssigkeit eine mehr oder weniger starke Rechtsdrehung.

Nicht absichtlich, aber als Verunreinigung von den Gefässen herrührend, kann Kupfer oder Blei im Biere enthalten sein. Man findet sie durch Eindampfen etwas grösserer Biermengen, Einäschern des Extractes, Behandeln der Asche mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme, Verdampfen der Säure, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure, und Versetzen mit Schwefelwasserstoff (siehe übrigens Cap. III.).

Malz. Bestimmung der Extractausbeute. Zur Ermittelung der Extractmenge, welche ein Malz zu liefern im Stande ist, werden 100 Grm. geschrotetes, lufttrockenes Malz mit 400 Grm. Wasser von 30° C. eingemaischt und die Maische zur Verzuckerung 2 Stunden lang auf 70 bis 75° C. erwärmt, wobei das Ganze öfters umgerührt wird. Nachdem die Maische vollständig abgekühlt ist, wird das verdampfte Wasser dem Gewichte nach zugefügt, dieselbe durch ein dichtes Filtertuch ge-

gossen und das specifische Gewicht derselben mit der *Westfal*'schen Wage, dem Pyknometer oder dem Saccharimeter bestimmt und aus der *Balling*-schen Tabelle der Extractgehalt der Würze erhalten. Indem der Wassergehalt des lufttrockenen Malzes bestimmt wird, erhält man durch einfache Rechnung den absoluten Extractgehalt der Würze. Ergiebt z. B. die Bestimmung, dass die Würze 15% Extract enthält, und der Wassergehalt des Malzes 5% beträgt, so enthält die Würze 85% Wasser. Der Gesammtwassergehalt der Würze beträgt dann aber 400 + 5 = 405 Grm. Wasser und demgemäss der absolute Extractgehalt 71,47 Grm. (85 : 405 = 15 : x).

XXVIII. Capitel.

Wein.

---

§ 149. Wie beim Biere, so kann auch eine Weinuntersuchung einen doppelten Zweck haben: 1) man will den Gehalt des Weines kennen, 2) Aufschluss erhalten über künstliche Zuthaten. Viel häufiger, wenigstens bei einigen (namentlich rothen) Sorten, findet am Weine Verfälschung statt, als es beim Biere geschehen möchte, und der Chemiker findet sich hier in einer ähnlichen Lage, wie dort, zu gestehen, dass einige der vorkommenden Zusätze nicht leicht mit Sicherheit nachweisbar sind, zumal da über die künstliche Vermehrung derjenigen Stoffe, die sich im natürlichen Weine finden (Alkohol z. B.), nicht ähnliche Aufschlüsse durch die Gehaltsproben geliefert werden wie beim Biere, wo ein gewisses normales Gleichgewichtsverhältniss unter den wesentlichen Bestandtheilen stattfindet.

Was die Güte, den Werth des Weines ausmache, darüber ist man noch nicht einig geworden. Gewiss ist, dass weder der alkoholreichste, noch der zuckerreichste, noch der säureärmste Wein als der beste, preiswürdigste gilt. Auch hat es sich nicht bestätigt, dass die Extractmenge den Werth bestimme. Nach *Fischer* gäbe aber der Bruch, dessen Zähler den Säuregehalt, dessen Nenner den Zuckergehalt des Mostes (im Verhältnisse zum Alkoholgehalt des gegohrenen Weines stehend) angiebt, einen ungefähren Maassstab für die Güte des Weines, in dem Sinne nämlich, dass dem kleineren Bruche (dem sogen. Säurecoefficient) der werthvollere Wein entspricht. Dabei aber ist noch Alter, Bouquet u. s. w. ganz ausser Acht gelassen, so dass wir in dieser Be-

ziehung dennoch den Geschmack als obersten Richter anzusehen haben werden.

Unter Gehalt des Weines kann man verstehen alle Bestandtheile, die auf sein Ansehen, Haltbarkeit und Geschmack entschiedenen Einfluss haben. Wie beim Biere gehört dahin 1) der Alkohol, 2) das Extract. Dies aber ist beim Weine so sehr von wechselnder Beschaffenheit, dass man mit der Kenntniss der Menge desselben noch zu wenig weiss, sondern wenigstens den Antheil der Säure und des Zuckers darin erkennen sollte. Das Extract des Weines enthält: *a*) unzersetzten Zucker; *b*) gummiartige und eiweissartige Körper; *c*) Weinsäure, selten frei sondern immer an Kali und Kalk gebunden und etwas Aepfelsäure; letztere soll besonders in sauren Jahrgängen die Weinsäure in erheblicher Menge vertreten; dann Traubensäure oder Paraweinsäure (in manchen Weinabsätzen hat man traubensaures Kali gefunden), Citronensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure, alle diese Säuren in geringeren Quantitäten. Die letztere Säure und Glycerin entstehen bekanntlich in kleinerem Maassstabe neben Alkohol und Kohlensäure bei der Zersetzung des Zuckers durch den Gährungsprocess; *d*) Extractivstoff, wohin der Farbstoff des Weines und Gerbstoff zu rechnen ist; *e*) andere salzartig zusammengesetzte Körper, die genauer zu kennen oft von Wichtigkeit ist. Ausserdem erhält der Wein gewöhnlich noch Essigsäure, Kohlensäure, Aetherarten und flüchtige bei der Gährung entstandene Körper, welche die Blume des Weines bilden.

Meistens wird angenommen, dass folgende Aether die Blume oder das Bouquet bilden: Essigsäureäther, Buttersäureäther, Caprylsäureäther, Caprinsäureäther, Pelargonsäureäther, Propionsäureäther, Capronsäureäther, Weinsäureäther, Essigsäurecapryläther, Essigsäureamyläther, Buttersäurepropyläther; ferner finden sich darin Butylalkohol, Capronylalkohol, Aldehyd und Acetal. Einige der genannten Substanzen zusammen bilden in spurweisen Quantitäten (zu $^1/_{30000}$—$^1/_{400000}$) das Bouquet, so dass eine chemische Bestimmung fast unmöglich erscheint.

Die Untersuchung auf diese Factoren des Gehaltes, insofern es sich zunächst nur um Weingeist- und Extractmenge handelt, kann vorgenommen werden auf eine der Arten, die bei der Gehaltsprüfung des Bieres angegeben sind; für den Weingeist am besten durch Destillation, Auffangen des Destillates, und Bestimmen seines Volums und specifischen Gewichtes, wobei indess vorher zu prüfen, ob es nicht Essigsäure enthält, welche wegen Veränderung des spec. Gewichtes Täuschungen veranlassen kann, in welchem Falle nach Zusatz von kohlensaurem Natron zur Sättigung der Säure nochmals destillirt werden muss. Bei Untersuchung des Bieres ist Näheres über die Weingeistbestimmung durch Destillation gesagt, worauf hier füglich verwiesen werden kann. Ausser der Destillation könnte aber auch die saccharimetrische oder hallymetrische Probe, wie sie bei Bieruntersuchungen gebräuchlich sind, angewandt werden, und

Mulder empfiehlt erstere als ganz zweckmässig; sehr fördernd ist die Vaporimeterprobe, siehe Cap. XXIX.

Ein bei französischen Zollbehörden eingeführtes Verfahren von *Salleron* besteht darin: den Weingeist in einer geeigneten Destillationsvorrichtung von einem genau gemessenen Weinvolum bis auf $^1/_3$ Rückstand abzudestilliren, das Destillat bis auf das ursprüngliche Volum zu verdünnen, dann unter Zuzug eines genauen Thermometers das spec. Gewicht desselben zu bestimmen. Man erspart sich hierbei freilich die Rechnung, um aus der in dem Destillate gefundenen Weingeistmenge auf den Gehalt des Weines an Alkohol zu schliessen, allein die Verdünnung mit Wasser hat doch das Ueble, dass der dadurch geringer werdende Unterschied der spec. Gewichte zwischen Wasser und diesem sehr verdünnten Destillate Fehler veranlassen kann.

Ein neueres Verfahren der quantitativen Alkoholbestimmung, als deren Urheber *Salleron* und *Duclaux* zu nennen sind, basirt auf gewisse Capillar-Erscheinungen der betreffenden Flüssigkeiten. Vermengt man Alkohol mit Wasser, so wird die Dichte des letzteren vermindert und zur gleichen Zeit auch die Oberflächenspannung; es werden daher aus einer kleinen Oeffnung vom Gemische mehr Tropfen ausfliessen, wie von reinem Wasser, und die Zahl der Tropfen wird sich vermehren mit der Grösse des Alkoholzusatzes. Bei Oeffnungen von ein und demselben Durchmesser ist diese Tropfenzahl für jedes Verhältniss des Alkoholgemisches eine bestimmte, und zwar sind die Unterschiede von einer Mischung zur anderen gross genug, um der darauf gegründeten Methode eine bedeutende Genauigkeit und Schärfe zu verleihen.

Duclaux wendet nun eine einfache Tropfenzählpipette von 5 C.C. an, füllt sie mit dem zu untersuchenden Weingeiste, lässt den letzteren ausfliessen und schliesst aus der Zahl von Tropfen auf die Stärke des Weingeistes mit Hülfe von Tabellen, die er sich für verschiedene Temperaturen construirt hat. Auf diesem die Destillation umgehenden Wege will Verf. ziemlich genaue Alkoholbestimmungen im Weine ausgeführt haben. Der Gehalt an Substanzen mit hohem Moleculargewichte z. B. an Essigäther, Propyl-, Butylalkohol etc. übt jedoch, wenn er auch ein spurweiser ist, bei diesen Bestimmungen einen messbaren modificirenden Einfluss aus, was die Präcision der Methode immerhin herabstimmen mag.

Salleron's Abänderung des Verfahrens, womit er genauere Resultate zu erhalten glaubt, besteht darin, dass er eine bestimmte Tropfenanzahl wägt und aus dem Gewichte auf die Quantität Alkohol schliesst.

In Mischungen von Weingeist und Wasser vermindert sich das Gewicht der Tropfen mit der Vermehrung des Alkohols, indem sich dabei für jeden Grad die Differenzen verändern. In Mischungen, wo das Wasser überwiegt, sind diese Unterschiede sehr bedeutend, wie aus folgender, von *Salleron* entworfenen Tabelle zu ersehen ist:

Alkohol-Procent-Gehalt	Gewicht von 20 Tropfen	Unterschiede
0	1,000	0,000
2	0,940	0,060
3	0,895	0,045
4	0,826	0,037
5	0,797	0,032
14	0,640	0,000
15	0,630	0,010
16	0,617	0,013.

Dieser Zusammenstellung zufolge sollte eine Bestimmung des Alkohols in alkoholarmen Flüssigkeiten in angegebener Weise zu ganz genauen Resultaten führen. Und für Weine speciell, die relativ zur Klasse der genannten Flüssigkeiten gehören, verliert die Methode kaum an Werth, wenn man folgende von demselben Autor aufgefundene Facta in Rechnung zieht. Er fand, dass

1 Tropfen	destillirtes Wasser	bei	+ 15° C.	50 mg wiegt,
1 -	10proc. Zuckerwasser	-	+ 15° C.	50 - -
1 -	20 - -	-	+ 15° C.	50 - -
1 -	40 - -	-	+ 15° C.	50 - -

dass also im Wasser gelöster Zucker das Gewicht der Tropfen nicht verändert. Ferner fand er, dass Alkohol von 86° Tropfen von derselben Schwere (16 mg) giebt, wie alle mit Alkohol von derselben Stärke bereiteten Tincturen.

Aether von 60° giebt ebenfalls gleichschwere Tropfen, wie alle damit gemachten Tincturen. Man ersieht hieraus, dass viele im Wasser gelösten Substanzen das Gewicht der Tropfen nicht beeinflussen. Während der Umstand, dass eben Wein nicht als blosse Mischung von Alkohol und Wasser anzusehen ist, sondern die darin gelösten Substanzen ebenfalls die Dichte verändern, also eine directe Anwendung des Aräometers zur Alkoholbestimmung nicht zulässt, scheint hier dieser Umstand nicht hindernd in den Weg zu treten. *Salleron* bei seinen dahin zielenden Versuchen fand, dass in der That bei gewöhnlichen Weinen die Ungenauigkeiten nur gering sind, wenn auch immerhin wegen der Anwesenheit gewisser complicirterer Bestandtheile im Weine, von denen schon oben die Rede war, die Werthe nur annähernd sind.

Dass der Tropfenzähler seine praktische Bedeutung besitzt, hat dadurch seine Bestätigung erlangt, dass er (auf den Vorschlag *Salleron*'s) von der Pariser Octroi-Behörde seit 1872 zur raschen alkoholometrischen Messung der über die Zolllinie kommenden Weine gebraucht wird.

Den Gehalt an nichtflüchtigen Bestandtheilen (Extract) kann man durch Abdampfen einer gewogenen oder genau gemessenen Menge des Weines, gutes Trocknen und Wägen des Rückstandes bestimmen. Es soll diese Arbeit nach *Vogel* leicht und genau ausführbar sein, indem man den

Wein in eine U-förmig gebogene, im unteren Theile hinlänglich weite Röhre füllt, und diese in ein Wasserbad einsenkt, während ein getrockneter Luftstrom durch dieselbe über der Oberfläche des Weines hingeführt wird, bis kein Gewichtsverlust mehr erfolgt.

Gilt es, im Extracte die Säure zu bestimmen, so fragt es sich, ob diese zum Theil frei in dem Weine enthalten ist, oder ob dieselbe ganz an Basen (hauptsächlich an Kali als Weinstein = doppeltweinsaures Kali) gebunden sich vorfindet, gewöhnlich wird letzteres der Fall sein.

Um die freie Weinsäure zu bestimmen, kann man einer abgewogenen Quantität des Weines (200 — 300 Gramm) eine concentrirte Lösung einfachweinsauren Kalis (in den Apotheken als Kali tartaricum vorfindlich) im Ueberschusse zusetzen, wodurch sich die Weinsäure mit geringem Verluste als Weinstein bald am Boden des Gefässes ausscheidet, und gesammelt und gewogen werden kann. 100 Theile Weinstein enthalten 70 Theile Weinsäure, wovon die Hälfte, also 35 Theile, aus dem Weine, die andere aus dem einfachweinsauren Kali herkommt. Andere Säuren, Citronensäure, Aepfelsäure und Essigsäure, haben bei diesem Versuche den Einfluss, das Resultat zu vergrössern, was jedoch bei dem überwiegenden Weinsäuregehalte nicht bedeutend ist. Indessen kann diese Bestimmung doch nicht zu den exacten gezählt werden.

Auch die acidimetrische Methode kann dienen, den Säuregehalt des Weines zu bestimmen, es ist hierüber in Capitel VI. das Nöthige bemerkt. Man findet nach jener Vorschrift alle Weinsäure mit Ausnahme derjenigen Menge, die mit dem im Weine befindlichen Kali einfachweinsaures Kali bildet. Andere organische Säuren werden als Weinsäure in Rechnung gebracht.

Es ist jedoch hier zu bemerken, dass der Farbstoff des Weines die Beobachtung der Farbenänderung der Lacmustinctur sehr erschwert, wo nicht unmöglich macht (rothe Weine gehen durch Alkalizusatz in Grün über); man bedient sich deshalb besser, anstatt der Lacmustinctur, des Lacmuspapiers oder des modificirten Verfahrens mit kohlensaurem Baryt, das in Cap. VI. S. 157 für gefärbte Essige in Vorschlag gebracht ist, und welches a. a. O. genau genug beschrieben ist, als dass wir es hier zu wiederholen nöthig fänden. Bei dem unten angegebenen Verfahren von *Berthelot* und *Fleurier* fallen diese Schwierigkeiten weg.

Bei Säuretitrationen in weissen Weinen wendet man zweckmässig Campechetinctur als Indicator an; ein Zusatz von 2 — 3 Tropfen ändert die Färbung des Weines fast nicht, letztere schlägt jedoch durch den geringsten Ueberschuss Alkali in das schwach Tintenfarbene um. Auch Rothweine von nicht zu intensiver Färbung lassen, namentlich wenn sie noch genügend verdünnt werden, die Anwendung des genannten Indicators zu.

Statt Blauholztinctur kann auch Fernambukholztinctur verwerthet werden, welche durch Alkalien von Blassgelb in Carmoisinroth übergeht.

Wenn Vermuthung vorliegt, der zu prüfende Wein enthalte zu viel freie Essigsäure, so ist das Destillat von einer gewissen Portion zu prüfen; dasselbe ist zwar immer etwas sauer, vergleichende Versuche zeigen aber bald, ob die Essigsäuremenge nicht zu gross ist. Es kann die Essigsäure des Destillates acidimetrisch untersucht werden, oder es wird ein Theil des Weines mit kohlensaurem Natron acidimetrisch geprüft und eine andere Menge desselben abgedampft, so dass die Essigsäure sich verflüchtigt, und der Rückstand (Weinstein, Weinsäure und gewöhnlich noch andere Säuren enthaltend) ebenfalls auf den Säuregehalt durch die acidimetrische Probe untersucht. Im letzteren Falle wird natürlicherweise ein geringerer Säuregehalt gefunden. Der Unterschied der beiden Resultate kommt auf die Essigsäure. Diese beiden Bestimmungen lassen sich auch mit kohlensaurem Baryt ausführen.

Es ist bei der Prüfung auf Essigsäuregehalt des Weines nicht zu übersehen, dass oft kohlensaures Kali oder Natron angewendet wird, um die Säure abzustumpfen. Bei dem Abdampfen des Weines aber, insofern er noch freie Weinsäure oder doppeltweinsaures Kali enthält, verflüchtigt sich die Essigsäure und findet sich, falls man eine Destillation vornahm, im Destillate. (Siehe Cap. VI. S. 166.) Ist das Extract sauer, so enthält es keine essigsauren Salze, und deren Nachsuchung darin ist unnöthig.

Ein Verfahren zur Bestimmung sowohl des Weinsteins als der Weinsäure, in neuerer Zeit von *Berthelot* und *Fleurier* angegeben, bietet manche Vorzüge, wenn es genau ausgeführt wird. Es ist folgendes.

Bestimmung des Weinsteins. 10 C.C. Wein werden in einem Kolben mit 50 C.C. einer Mischung von gleichen Volumen Alkohol und Aether versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Der Weinstein findet sich dann theils als Niederschlag, theils als Kruste an den Wänden, während die freien Säuren, das Wasser und die übrigen Bestandtheile des Weines in der darüber stehenden Flüssigkeit enthalten sind. Ausserdem sind darin aber nach den Verff. ungefähr 2 mg Weinstein gelöst geblieben, die man in Rechnung ziehen muss.

Man filtrirt nun die Lösung auf ein kleines Filter und wäscht den Weinstein durch Decantation mit Aetheralkohol und giesst durch dasselbe Filter. Dieses setzt man dann auf den Kolben, in welchem noch ein Theil des Weinsteines an den Wänden hängt, durchsticht es, übergiesst es mit Wasser und bringt es zuletzt selbst in den Kolben, erwärmt und bestimmt dann die Säure acidimetrisch, nach *Berthelot* am besten mit Normalbarytlösung.

Bei Anwendung dieses Verfahrens fanden die Verff., dass gewisse Weine genau so viel Weinstein enthalten, als dem Lösungsvermögen entspricht. In den meisten Weinen fanden sie aber einen geringeren Gehalt ($^1/_2$ bis $^1/_3$ und weniger). In keinem Weine wurde eine grössere Menge

von Weinstein, als dem Lösungsvermögen des darin enthaltenen Verhältnisses von Wasser und Alkohol entspricht, aufgefunden.

Die Verff. haben aus ihren Versuchen geschlossen, dass keinerlei Beziehung zwischen der ganzen Acidität des Weines und dem Gehalte an Weinstein existirt.

Bestimmung der freien Weinsäure. Von 50 C. C. Wein werden 10 C. C. mit Kali gesättigt, dann mit den 40 übrigen gemischt und $^1/_5$ dieser Mischung mit 50 C. C. Aetheralkohol geschüttelt. Das Mehr an Säure, welches man jetzt in dem Weinsteine gegen die nach der gleichen obenangeführten Methode ohne Zusatz von Kali erhaltene Menge findet, entspricht ungefähr der Hälfte der in dem Weine enthaltenen freien Säure.

Sie prüften die Methode, indem sie einem Weine eine gewisse Menge Weinsäure zusetzten und dieselbe wieder fanden.

Bei Anwendung dieser Methode auf die Untersuchung verschiedener Weine ergab sich, dass die meisten Sorten keine oder nur wenig freie Weinsäure, sondern andere freie Säuren enthalten. So enthielt ein Wein soviel Totalsäure in 1 Liter, dass sie 7,4 Grm. Weinsäure äquivalent war. Durch Weinstein und freie Weinsäure wurden 1,6 Grm. gedeckt, so dass noch 5,8 Grm. Ueberschuss waren. Von diesen werden 1,5 durch Bernsteinsäure geliefert und einige Decigramm durch Essigsäure, so dass noch mehr als die Hälfte von anderen Säuren geliefert wurden.

Nessler weist die freie Weinsäure im Weine nach, indem er denselben auf die Hälfte eindampft und alsdann durch Schütteln mit feingeriebenem Weinsteine mit letzterem Salze vollständig sättigt. Das Filtrat wird in zwei Theile getheilt, der eine für sich hingestellt und der andere mit einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali versetzt und nun ebenfalls hingestellt. Bleibt dann nach 24 Stunden die erstere Flüssigkeit klar, und scheidet sich aus der mit essigsaurem Kali versetzten in derselben Zeit, oder früher, Weinstein krystallinisch aus. so enthielt der Wein freie Weinsäure. Es ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeiten keinen Temperaturschwankungen unterliegen, damit z. B. beim Abkühlen kein gelöster Weinstein ausgeschieden wird.

Claus dampft zu demselben Zwecke den Wein zu einem dicken Syrup ein und schüttelt mit Aether aus. Hinterlässt der ätherische Auszug nach dem Verdampfen einen krystallinischen Rückstand, der in wenig Wasser oder Alkohol gelöst mit einigen Tropfen einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali, Krystalle von Weinstein ausscheidet, so deutet dieses auf freie Weinsäure im Weine. Um ganz sicher zu gehen, wird der Aetherrückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, das alkoholische Filtrat eingedampft und mit dem Rückstande wie vorhin verfahren.

Der noch unzersetzte Zucker eines Weines, der sich im Extracte finden muss, lässt sich durch Zusatz von gut ausgewaschener Bierhefe zu dem mit Wasser verdünnten Extracte, Stehenlassen in einem

Raume, der die Gährungstemperatur hat, Destillation nach erfolgter Gährung und Auffangen des Weingeistes bestimmen. Das Destillat wird auf seinen Weingeistgehalt aräometrisch geprüft, der Gehalt desselben an absolutem Alkohol in der Tabelle gesucht und aus der Menge des gebildeten absoluten Alkohols die im Extracte enthaltene Zuckermenge berechnet. 59 Theile absoluten Alkohols entsprechen 100 Theilen wasserfreien Traubenzuckers, also $^3/_5$ vom Zuckergehalte ist Alkohol.

Zu dem Versuche der Zuckerbestimmung ist es gut, nicht zu wenig Wein zu nehmen (etwa 1 Liter). Ein anderes mehr förderndes Verfahren, den Zucker zu bestimmen, ist in Cap. XXX. bei der Gehaltsbestimmung der Zuckerlösungen angegeben. Wir verweisen dorthin, um Wiederholungen zu vermeiden. Hier soll aber nur kurz bemerkt werden, dass ein Einwurf, den man gegen jene Methode — der Zuckerbestimmung durch die reducirende Wirkung, die er auf Kupferlösung ausübt — gemacht hat: andere Weinbestandtheile wirkten ähnlich wie Zucker und störten das Resultat, wenig begründet ist.

Stahlschmidt benutzt in seiner Methode die Eigenschaft des Zuckers durch alkalische Ferricyankaliumlösung oxydirt zu werden, und bestimmt nach diesem Princip den letztern in folgender Weise.

Man erhitzt 20 C. C. des Weines zum Kochen und übersättigt dann mit Barytwasser. Dann leitet man CO_2 ein zur Fällung des überschüssigen Baryts, verjagt die Kohlensäure durch Erwärmen, kocht noch 2 Minuten nach Zusatz von Knochenkohle und filtrirt, wobei man die Kohle durch zweimaliges Kochen mit Wasser auswäscht. Man engt das Filtrat durch Abdampfen ein und versetzt es kochend mit Ferricyankalium in geringem Ueberschusse, d. h. bis es grüngelb geworden ist. Man versetzt nun mit 10 — 15 Tropfen Barytwasser und titrirt den Ueberschuss der Ferricyankaliumlösung mit Zuckerlösung von bekanntem Gehalte zurück. Hierbei benutzt man nach dem Vorschlage von *Braun* Pikrinsäurelösung, welche mit alkalischer Traubenzuckerlösung eine röthliche bis blutrothe Färbung giebt, als Indicator. Zur Titrestellung des Ferricyankaliums löst man eine bestimmte Menge des käuflichen Salzes in Wasser auf, setzt Traubenzucker im Ueberschuss zu und lässt nun, während man zum Kochen erhitzt, aus einer Bürette so lange Barytwasser zufliessen, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Auf diese Weise ermittelt man das Verhältniss des Barytwassers zum Ferricyankalium und berechnet, welche Gewichtsmenge des letzteren einem bestimmten Volumen des ersteren entspricht. Bei einem kleinen Ueberschusse Barytwasser, den zuzusetzen empfohlen worden ist, muss filtrirt werden. Dann löst man 1 Grm. reinen Traubenzucker in 100 C. C. Wasser, verdünnt 10 C. C. davon mit Wasser, erhitzt zum Sieden und lässt so lange Ferricyankaliumlösung zufliessen, bis einige Tropfen der letztern die Zuckerlösung bleibend grüngelb färben. Dadurch erfährt man, wie viel C. C. der Ferricyankaliumlösung von 0,1

Grm. Zucker zur Oxydation des letztern erforderlich sind, und welche Quantität Zucker 1 C. C. der Ferricyankaliumlösung anzeigt.

Die Entscheidung, ob der gefundene Zucker- oder Alkoholgehalt dem Weine sämmtlich natürlich zukomme, oder theilweise durch Zusatz bewirkt worden, ist nicht aus einem gewissen durchschnittlichen Gleichgewichtsverhalten wie beim Biere (dort nur für den Weingeist) zu erschliessen, da der Gehalt dieser Substanzen in den verschiedenen Weinen zwischen sehr weiten Grenzen schwankt.

Ob ein Wein mit Traubenzucker gallisirt ist, erkennt man nach *Neubauer* am besten und zuverlässigsten durch sein optisches Verhalten. Nach *Neubauer* und Anderen enthalten die Traubenzuckersorten, wie sie augenblicklich in den Handel kommen, 16 bis 20 % einer das polarisirte Licht sehr stark rechts drehenden Substanz, welche der Gährung hartnäckig widersteht und die durch ihr optisches Verhalten hinreichend charakterisirt ist, um einen Naturwein von einem mit Traubenzucker gallisirten Weine zu unterscheiden. Nach *Neubauer* drehen reine Weine mittlerer Jahrgänge die Polarisationsebene gewöhnlich gar nicht oder höchstens nur 0,1 bis 0,2° in der 200 mm langen Röhre des *Wild*'schen Polaristrobometer. (Siehe Cap. XXX. Zuckerbestimmung.) Feine Ausleseweine, die noch unvergohrene Levulose enthalten, drehen dagegen die Polarisationsebene mehr oder weniger stark links. Vergleicht man hiermit das optische Verhalten der mit Traubenzucker gallisirten Weine, so werden diese einen verhältnissmässig hohen Extractgehalt zeigen und unmittelbar oder nach vorherigem Concentriren und Entfärben, in der 100 mm Röhre des *Wild*schen Apparates eine Drehung der Polarisationsebene bewirken, die 3 bis 5° R. betragen kann und welche auf Rechnung der in dem Traubenzucker vorhandenen unvergährbaren Substanzen zu setzen ist. Ist der Wein nur wenig gefärbt, so unterwirft man ihn direct der Probe in dem 100 oder 200 mm Rohre, im anderen Falle wird er mit Thierkohle entfärbt. Bei geringer Rechtsdrehung werden 100 bis 500 C. C. eingedampft, bis zur Krystallisation der Salze hingestellt dann auf 50 C. C. verdünnt und entfärbt. Rothweine die ebenfalls gallisirt werden, müssen vorher entfärbt werden, was entweder mit Thierkohle allein oder durch Fällen mit Bleiessig und nachherigem Behandeln mit Thierkohle geschieht. Die rothen Weine enthalten nämlich öfters einen gelben Farbstoff, der der Behandlung mit Knochenkohle widersteht, von dem Bleiessig aber fast vollständig beseitigt wird. Bei diesem Verfahren versetzt man 50 C. C. Wein mit 10 C. C. Bleiessig und filtrirt sofort. Zuweilen erhält man ein farbloses Filtrat, in den meisten Fällen aber zeigt dasselbe einen röthlichen oder violetten Farbentone der jedoch durch Behandlung mit wenig Thierkohle vollständig verschwindet.

Die in dem Stärkezucker vorhandenen unvergährbaren Substanzen sind in Alkohol zum grössten Theile löslich und werden aus dieser Lösung durch Aether gefällt. Dieses Verhalten ist von *Neubauer* zur genauen

Untersuchung schwach rechtsdrehender Weine auf folgende Weise benutzt worden. 250 bis 350 C. C. Wein werden bis zur Krystallisation der Salze concentrirt, hierauf nach Zusatz von reiner Thierkohle auf 50 C.C. verdünnt und nun filtrirt. Das in den meisten Fällen nur gelblich gefärbte Filtrat zeigte in der 220 mm Röhre bei ganz reinen Rhein-, Hardt- und Markgräfler-Weinen eine Rechtsdrehung von 0,5 bis 2°. Nachdem diese Probe vorläufig gemacht ist, werden die 50 C. C. auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft und nun unter sorgfältigem Umrühren soviel 90procentiger Alkohol zugefügt, bis alles Fällbare ausgeschieden ist. Nach 6 bis 8 stündigem Stehen wird der klare Alkoholauszug abgegossen oder von der gewöhnlich klebrigen Fällung abfiltrirt und Rückstand und Filtrat folgendermaassen weiter behandelt. Der Niederschlag wird kalt in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und filtrirt und je nach dem Inhalte der Untersuchungsröhren mit Wasser verdünnt. Der in den reinen Naturweinen befindliche und die Rechtsdrehung bewirkende Körper wird sich zum grössten Theile in der Alkoholfällung befinden und betrug nach *Neubauer* das Drehungsvermögen der auf 30 C. C. gebrachten Lösung von 250 bis 350 C. C. Wein im 220 mm Rohre 0,5 bis 1,8° nach rechts im *Wild*'schen Apparate.

Die erhaltene klare Alkohollösung wird auf dem Warserbade bis zu $^1/_4$ des ursprünglich zugesetzten Volumens eingedampft und erkaltet in einem Kölbchen unter starkem Schütteln nach und nach mit dem 6- bis 8fachen Volumen Aether versetzt. Die beim Stehen sich unter der Aetherschicht abscheidende, mehr oder weniger dicke, wässerige Lösung, welche die in Alkohol löslichen, unvergährbaren Körper (Amylin von *Béchamp*) enthält, wird von dem Aether getrennt, mit Wasser verdünnt und zur Entfernung des Aethers auf dem Wasserbade erwärmt, mit Thierkohle entfärbt und filtrirt. Auf 30 C. C. gebracht zeigt die Flüssigkeit bei dem angegebenen Weinquantum von 250 bis 350 C. C. in dem 220 mm Rohre eine Rechtsdrehung von 0° oder höchstens von 0,2 bis 0,5°. Bei den von *Neubauer* untersuchten kartoffelzuckerhaltigen Weinen zeigte die unter den eben angegebenen Mengenverhältnissen auf 30 C. C. gebrachte Alkoholfällung in der 220 mm Röhre eine Rechtsdrehung von 1 bis 5° und die auf das gleiche Volumen gebrachte Aetherfällung eine Drehung von 2,6 bis 11° R.

Nach den Erfahrungen von *Neubauer* sind sämmtliche Weine, die in der 200 bis 220 mm Röhre keine oder höchstens eine Drehung von 0,1 bis 0,3° bewirken, als reine zu betrachten. Beträgt jedoch die Drehung 0,5 bis 0,6°, so ist zur weiteren Entscheidung das Alkohol-Aether-Verfahren anzuwenden. Ergiebt sich bei der directen Untersuchung der Weine eine Rechtsdrehung von 1° und mehr, so ist ein Kartoffelzuckerzusatz ohne weitere Prüfung anzunehmen.

Von *W. Steeg* in Homburg v. d. Höhe ist speciell für die Weinprüfung ein sehr empfehlenswerther Polarisationsapparat (optischer Wein-

prober) construirt worden, welcher bei niedrigem Preise gute Resultate liefert. Dem Apparate sind die nöthigen Hülfsutensilien und eine genaue Beschreibung seiner Handhabung beigefügt und kann daher derselbe in jeder Beziehung empfohlen werden.

Zur Bestimmung der zwei untergeordneten Gährungsproducte Glycerin und Bernsteinsäure im Weine bringt *Macagno* folgende Methode in Vorschlag.

1 Liter Wein wird mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt und mit demselben im Wasserbade abgedampft. Nach Zusatz einer weiteren kleinen Menge von Bleioxydhydrat zieht man mit absolutem Weingeiste aus, behandelt die weingeistige Lösung mit CO_2, filtrirt vom gefällten Bleicarbonat und erhält dann beim Eindunsten fast reines Glycerin. Die mit Alkohol extrahirten Bleisalze werden mit einer 10procentigen, wässerigen Lösung von Ammonnitrat ausgekocht und in der Lösung das Blei mit H_2S ausgefällt; nach Verjagung des letzteren neutralisirt man die Lösung mit Ammoniak und fällt mit Eisenchlorid, wodurch man alle Bernsteinsäure als Eisensalz erhalten soll. Nach der Verbrennung des Salzes wird aus dem Eisengehalte die Bernsteinsäure berechnet.

Nach diesem Verfahren fand sich in verschiedenen Weinen 5—6 ‰ Glycerin und 1—2 ‰ Bernsteinsäure. Bei grösserem Alkoholgehalte wurde im Allgemeinen auch grösserer Gehalt an den beiden genannten Stoffen gefunden.

Aus den Versuchen von *Pasteur* geht jedoch hervor, dass die aus gleichen Gewichtsmengen Zucker bei der Gährung gebildeten Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure in keinem constanten Verhältnisse zu der gebildeten Alkoholmenge stehen. *Pasteur* bestimmt das Glycerin des Weines, indem er den Abdampfrückstand des Weines mit Aether-Alkohol extrahirt, welcher Glycerin und Bernsteinsäure löst. Nach Verdampfen des Alkohols wird mit Kalkwasser neutralisirt, wieder zur Trockne verdampft und nun nochmals mit Aether-Alkohol behandelt, wodurch nur Glycerin gelöst werden soll, welches beim gelinden Eindampfen zurückbleibt.

Reichart setzt dem Weinextracte gelöschten Kalk bis zur Alkalinität zu und kocht den auf dem Wasserbade gewonnenen Trockenrückstand mit Alkohol von 90 % aus, der dann verdampft reines Glycerin zurücklassen soll. In dem Alkoholauszuge gallisirter Weine findet sich dann auch das unvergährbare Amylin, welches durch wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol von dem Glycerin geschieden werden soll. *Neubauer* hat jedoch gezeigt, dass das nach dieser Methode abgeschiedene Glycerin keineswegs rein ist, sondern noch Stickstoffkörper enthält, die theils durch Aether aus der alkoholischen Lösung, theils durch Tanninlösung aus der wässerigen Lösung gefällt werden. Ausserdem enthält das aus Aether-Alkohol ausgeschiedene Glycerin noch 2 % Mineralbestandtheile. Nichtsdestoweniger kann in Ermangelung einer

besseren Methode das Alkohol-Aether verfahren; dazu dienen sogenannte scheelisirte Weine, die einen Zusatz von 1 bis 3% Glycerin erhalten sollen, zu erkennen. *Neubauer* hat in reinen Naturweinen auf diese Weise 0,7 bis 1,43% Glycerin gefunden. Weine, die daher einen auffallend höheren oder niedrigeren Glyceringehalt (0,1%) aufweisen, können daher als reine Weine nicht angesehen werden.

Was die Bestimmung der Gerbsäure im Weine anbelangt, so verweisen wir dafür auf Cap. XXXV., wo die betreffenden Methoden näher beschrieben sind.

Hier am Ende geben wir noch die Resultate einiger Weinanalysen, die von *Glăsner* und *Neubauer* ausgeführt worden sind:

Name des Weines	Weingeist	Trauben-zucker	Freie Säure	Extract	Asche
65r Hochheimer . .	9,613	0,329	0,461	2,463	0,179
68r Laubenheimer . .	9,994	0,417	0,563	2,736	0,198
68r Markgräfler . .	8,132	0,215	0,515	1,854	0,187
68r Wachenheimer .	8,200	0,491	0,558	3,801	0,192
65r Erbacher . . .	9,927	0,510	0,515	2,628	0,190
68r Bodenheimer . .	10,542	0,333	0,441	1,874	0,186
65r Forster Traminer .	9,569	0,474	0,561	2,444	0,182
65r Rüdesheimer . .	9,989	0,454	0,514	2,916	0,180
68r Dürkheimer . .	7,994	0,263	0,480	2,166	0,171
68r Hambacher . .	7,738	0,255	0,579	2,146	0,178
68r Nierensteiner . .	8,981	0,252	0,479	3,120	0,184
68r Züricher Seewein .	7,094	0,089	0,650	1,693	0,162
Rother Neuenburger .	9,630	0,132	0,415	2,440	0,185
67r Hallauer (Canton Schaffhausen) . .	8,700	0,104	0,381	2,505	0,274
65r Jacobsberger . .	9,414	0,128	0,392	2,138	0,279
67r Yvorne	9,207	0,167	0,533	1,824	0,195
Tokayer	16,836	11,363	0,251		
Xeres	20,961	3,571	0,427		
Malaga	12,461				
Petit Medoc Bordeaux .	10,543				
St. Julien	10,491				
Cantenac	9,782				
Château Larose . . .	7,472				

Ausleseweine nach Neubauer.

Jahrgang		Polarisationswinkel der entfärbten Weine in 200 mm langer Röhre	Zuckergehalt nach *Fehling* Proc.	Gesammt-Extract-Menge Proc.	Alkoholgehalt Proc.	Freie Säure Proc.	Spec. Gewicht der Weine mit Alkohol	Spec. Gewicht der Weine ohne Alkohol	Mineralstoffe Proc.
1874	Deidesheimer	— 3,8° links	4,27	6,84	8,73	0,66	1,0135	1,0280	0,22
1874	Deidesheimer	— 12,9 -	8,83	14,33	9,50	0,67	1,0455	1,0580	0,41
1874	Deidesheimer	— 8,3 -	5,71	9,46	9,95	0,68	1,0220	1,0400	0,21
1874	Deidesheimer	— 2,1 -	1,51	3,26	11,17	0,35	0,9950	1,0160	0,32
1862	Steinberger	— 5,5 -	6,44	11,40	10,21	0,75	1,0305	1,0455	0,22
1858	Rauenthaler	— 4,4 -	3,22	6,65	9,98	0,75	1,0085	1,0250	0,17
1868	Rüdesheimer Berg	— 14,5 -	15,60	23,26	8,52	0,78	1,0775	1,0935	0,19
1861	Rauenthaler Berg	— 10,2 -	9,62	15,99	7,70	0,66	1,0480	1,0610	0,31
1865	Forster Jesuitengarten . . .	— 10,2 -	9,19	15,19	9,00	0,63	1,0410	1,0595	0,25
1861	Schloss Johannisberg	4,9 -	10,00	15,54	7,55	1,06	1,0465	1,0605	0,19
1862	Schloss Johannisberg	— 5,1 -	7,44	11,85	8,56	0,88	1,0350	1,0487	0,21
1868	Schloss Johannisberg	— 0,2 -	0,54	3,42	9,71	0,57	0,9970	1,0150	0,17
1868	Steinberger	— 8,3 -	8,07	12,98	9,25	0,81	1,0390	1,0555	0,31
1868	Markobrunner	— 6,1 -	6,41	11,60	9,76	0,79	1,0275	1,0440	0,298
1868	Rüdesheimer	— 8,1 -	6,78	11,38	9,72	0,63	1,0305	1,0470	0,297

§ 150. **Verfälschungen des Weines.**

Der Farbstoff rother Weine wird häufig nachgemacht oder verstärkt; dazu dienen die verschiedensten färbenden Pflanzensubstanzen, und zwar sind die dazu gebrauchten Farbstoffe folgende:

1) Althaea rosea. Die schwarzen Blüthen derselben werden von Deutschland nach Frankreich eingeführt und geben an Wasser einen weinrothen Farbstoff ab.
2) Malve. Pappelmalve, Malva arborea.
3) Die Beeren von Sambucus ebulus und nigra (Hollunder). Der Saft der ersteren wird bei der Gährung weinroth, und mit Weinsäure oder Alaun versetzt, in Frankreich, Spanien und Portugal zum Färben der Weine verwendet.
4) Die Beeren von Ligustrum vulgare. Der Saft frisch dem Weine zugesetzt färbt denselben carmoisinroth, nach vorangegangener Gährung tief weinroth.
5) Die Beeren von Phytolacca decandra, einer amerikanischen Pflanze, jetzt bei uns cultivirt, enthalten einen violettrothen, stark abführenden Saft.
6) Heidelbeere, Vaccinium myrtillus. Der Saft frisch violettblau, nach der Gährung violettroth, wird vornehmlich zum Färben der Weissweine verwendet.
8) Der Saft der rothen Rübe. Ist nicht beständig und entfärbt sich durch Gährung, er wird neben Fuchsin und Cochenille benutzt.
9) Campecheholzabkochung durch Kalkwasser schön violettroth gefärbt, giebt jungen Weinen das Aussehen von alten.
10) Fernambukholz, alkoholische Abkochung desselben.
11) Cochenille, im südlichen Frankreich zum Färben derjenigen Weine benutzt, welche zur Verfälschung der Burgunder- und Bordeaux-Weine dienen.
12) Anilinroth und Violett, Indigcarmin, Rosolsäure.

Am meisten von den angeführten Farbstoffen werden benützt, das Fuchsin, die Cochenille, der Indigcarmin, sowie die Farbstoffe der Malve und des Hollunder, seltener die übrigen Farbstoffe. Die Bemühungen, Verfälschungen derart zu erkennen, hatten namentlich darum bis jetzt einen unzulänglichen Erfolg, weil, wie man mit Sicherheit weiss, der rothe Farbstoff des Weines selbst je nach Alter und mit der Veränderung der übrigen Weinbestandtheile sich ändert, und somit die chemischen Reactionen, die er zeigt, etwas schwankend sind.

Im Nachfolgenden ist das Wichtigste zusammengestellt, was über diese Frage von verschiedenen Chemikern gefunden wurde.

Filhol gab ein Verfahren an, das aber nicht über die Art des künstlichen Färbemittels Aufschluss giebt; es besteht darin, den Wein mit Ammoniak, bis er darnach riecht, zu versetzen, und dann Schwefelwasserstoffammoniak zuzusetzen und zu filtriren. Aller echte Wein laufe mit

grüner, jeder künstlich gefärbte mit blauer, rother oder violetter Farbe durch.

Wird junger, reiner Rothwein mit Wasser gemischt und genau mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man eine bouteillengrüne Färbung. Setzt man jedoch vor der Neutralisation einige Tropfen concentrirte Salzsäure zu, so entsteht durch Ammoniak eine prachtvoll dunkelblaue Farbe, woraus nach *Erdmann* hervorzugehen scheint, dass durch Salzsäure eine Spaltung des Weinfarbstoffes in zwei Farbstoffe hervorgerufen ist, von denen der eine mit Ammoniak blau und der zweite grün wird. Zur Trennung derselben versetzt man 10 C. C. Wein mit 40 C. C. Wasser und 8 Tropfen concentrirter Salzsäure, wodurch der junge Wein neben dem Violettroth einen gelbrothen Ton annimmt. Schüttelt man jetzt die Mischung mit 16 C.C. Amylalkohol, so scheidet sich derselbe mit schöner, dunkelviolettrother Farbe ab, während die wässerige Lösung gelb bis violettroth gefärbt ist. Versetzt man einen Theil der Amylalkohollösung in einem Reagenzglase mit demselben Volumen Wasser und fügt vorsichtig wenig Ammoniak zu, so wird der Alkohol entfärbt und die wässerige Lösung färbt sich zuerst hellgrün und dann bräunlichgrün. Versetzt man die salzsäurehaltige Lösung, welche sich unter dem Amylalkohol abgeschieden hat, vorsichtig bis zur Neutralisation mit Ammoniak, so entsteht durch den kleinsten Ueberschuss von letzterem eine schöne, indigblaue Färbung, welche sich 6 bis 10 Minuten lang hält, dann aber durch blaugrün, grün in braungrün übergeht. Aus den Versuchen von *Erdmann* ergiebt sich, dass mit dem zunehmenden Alter des Weines die beschriebenen Farbenreactionen verändert auftreten, und zeigte bei einem 6 Jahre alten Weine der Amylalkoholauszug statt der violettrothen eine schwach gelbrothe Farbe, die salzsäurehaltige Flüssigkeit war nicht kirschroth, sondern gelbroth mit violettem Scheine gefärbt. Die hellgrüne Farbe des ammoniakalischen Amylalkoholauszuges war in diesem Falle anfangs grünlichgelb, dann sofort röthlichgelb; die salzsäurehaltige Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt wurde anfangs braungrün, dann bräunlich. Die von *Erdmann* angegebenen Reactionen treten auch bei jungen deutschen Natur-Rothweinen auf, und können somit zur Charakterisirung derselben dienen.

Nees von Esenbeck versetzt den zu prüfenden Wein mit einem gleichen Volum einer Alaunlösung aus 1 Alaun in 11 Wasser, sodann mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, jedoch nicht bis zur vollständigen Fällung der Thonerde und des Farbstoffs. Den Niederschlag sammelt er und vergleicht ihn mit dem aus echtem Rothweine erst nach 12 bis 24 Stunden.

Der erhaltene Niederschlag aus echtem Rothweine ist schmutziggrau, schwach ins Rothe ziehend, Ueberschuss von Kali macht ihn aschgrau und zuletzt löst er sich mit brauner Farbe.

Orfila giebt folgende Reactionen an:

	Alaunlösung	Salpetersaures Zinnoxydul	Zinnchlorid
Bordeaux	dunkelbronzefarben	schmutzigblau	dunkelblau
Burgunder	ebenso	ebenso	dunkelgrüngrau
Wein mit Heidelbeeren	dunkelolivengrün	grau	grün
- - Cornelkirsche	dunkelgrün	ebenso	graubraun
- - Attichbeeren	hellolivengrün	graugrün	flaschengrün
- - Campecheholz	sehr dunkel u. Niederschlag	violett	dunkelbraun
- - Fernambuk	violettroth	ebenso	dunkelbraunroth
- - Lacmus	blauroth	hellblau	dunkelblau

Jacob bedient sich zweier Reagentien gleichzeitig. Das eine ist schwefelsaure Thonerde und darauf kohlensaures Ammoniak, das andere Bleiessig. Die Zusammenstellung der Farbenniederschläge nach *Nees von Esenbeck,* dessen Reagens mit dem ersten von *Jacob* ziemlich gleichbedeutend ist, ist folgende:

Nees von Esenbeck.	*Jacob.*		
Alaun und kohlens. Kali	Schwefelsaure Alaunerde und kohlensaures Ammoniak	Bleiessig	
schmutziggrau ins Röthliche	gräulich	blaugrau	echter Rothwein
rosenroth	rosenroth	weinroth	Fernambuk
grauviolett	dunkelviolett	blau	Blauholz
schön violett			Kirschen
violett, durch Kaliüberschuss blaugrau	hellviolett	blaugrau	Attichbeeren
blaugrau, bei Kaliüberschuss unverändert			Heidelbeeren
graubraun, durch Uebersch. schwarzgrau werdend	blaugrau	schmutziggrau	Klatschrosen
	bläulichgrau	schmutziggrün	Fliederbeeren
	hellgrün	ebenso	Ligusterbeeren
	rosenroth	bläulichgrau	Lacmus oder Tournesol.

Battiliat setzt dem Rothweine Ammoniak zu, der Farbstoff wird dadurch braun und nicht wieder hergestellt auf Weinsäurezusatz, wenn der Wein echt war, während alle künstlichen Farbstoffe wieder hergestellt werden sollen.

Bachmeyer versetzt 5 C.C. Wein mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, rührt mit einem Glasstabe um und lässt stehen. Bei echtem Weine verschwindet die Farbe selbst nach Tagen nicht; bei Wein, welcher mit Alizarin, Fuchsin. Krapp, Malve, Heidelbeere, rothe Rübe, Rothholz, Cochenille und Indigo gefärbt ist, tritt Entfärbung längstens innerhalb einer Stunde ein.

Nach *Müller* soll pikrinsaures Kali im echten Rothweine Trübung und schmutziggelbbraune Farbe, in dem mit Malvenblumen gefärbten carmoisinrothe Farbe ohne alle Trübung bewirken.

Böttcher empfiehlt haselnussgrosse, durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure von Kalk befreite, gebleichte und vollkommen wieder ausgewaschene Stückchen von Badeschwämmen in den Wein zu tauchen, dann

diese in gewöhnlichem Brunnenwasser etwa 15 Mal auszuwaschen, auszudrücken und zwischen Fliesspapier zu trocknen. Die welche mit natürlichem Rothweine getränkt wurden, sollen sich nach dieser Behandlung nicht gefärbt zeigen, während die mit einem durch Malvenblüthen oder Heidelbeeren gefärbten Weine getränkten bläulichgrau oder schieferfarben erscheinen sollen, was von stärkerer Anziehung dieser Farbstoffe durch die Schwammsubstanz und die Nüancirung dieser Farben durch das Brunnenwasser herrührte. Zur Nachweisung des Malvenfarbstoffes soll man 10 C. C. Rothwein mit 90 C. C. Wasser versetzen und zu 30 C. C. dieser Mischung 10 C. C. concentrirte Kupfervitriollösung hinzufügen, wodurch echter Wein sofort entfärbt, der Malvenwein aber prachtvoll violett gefärbt werden soll. Nach *Stein* tritt diese Reaction nur bei reinem Malvenweine ein, aber schon nicht mehr, wenn dem echten Weine 20% Malvenwein beigemischt ist.

Mellies beschreibt folgende Methode zur Erkennung des in den Rothweinen enthaltenen Farbstoffes. In eine Glasröhre von ca. 20 C.C. Inhalt, die an dem einen Ende geschlossen ist, giesst man 5—6 C. C. des zu untersuchenden Weines und fügt demselben bis zu $^3/_4$ des Rauminhaltes Aether zu. Der Aether schwimmt bald auf der Oberfläche des gefärbten und nicht gefärbten Weines. Erscheint der Aether gelbgefärbt und nimmt er durch Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak eine hochrothe Färbung an, so ist dem Weine Campecheholz zugesetzt. Färbt der Aether sich röthlich bis ins Violette und behält selbst bei Zusatz von sehr viel Ammoniak diese Färbung bei, so enthält der Wein Färbermoos. Verliert der roth gefärbte Aether durch Vermischung mit Ammoniak seine rothe Farbe, ohne ins Violette überzugehen, so ist nur der natürliche Farbstoff des Weines (Oenocyanin) vorhanden. Verliert der rothgefärbte Aether mit Ammoniak seine Farbe, ohne dass das letztere sich selbst färbt, so ist dem Weine Fuchsin beigefügt.

In dem Falle endlich, wo der Aether ungefärbt aufsteigt, nimmt man eine neue Portion des zu prüfenden Weines und giesst das Zweifache seines Volumens Wasser und das halbe Volumen Ammoniak hinzu. Nimmt der Wein eine braunrothe Färbung an, so enthält er Cochenille; färbt er sich dagegen grün, so knnn man annehmen, dass keine der angeführten Substanzen darin enthalten ist.

Um zu prüfen, ob ein Wein mit Blauholzextract gefärbt worden ist, kann nach *Lapeyrère* die Reaction des Hämatoxylins auf Kupfersalze benutzt werden, indem ein mit einer concentrirten Lösung von Kupferacetat getränkter Filtrirpapierstreifen beim Eintauchen in solchen Wein blauviolett, in nicht künstlichem, gefärbtem Rothweine dagegen nur grau oder höchstens röthlichgrau gefärbt wird.

Kocht man mit Zinnsalz gebeiztes Leinenzeug mit Wein, so bleibt das letztere unverändert, wenn die Farbe natürlich ist, fixirt hingegen rothen Farbstoff, wenn der Wein mit Cochenille gefärbt war. Behandelt

man das Zeug nachher mit alkalischer oder ammoniakalischer Lösung, so bleibt der Cochenillefarbstoff unverändert, während das Zeug eine grüne Farbe annimmt, wenn die Farbe natürlich war.

Es wird endlich angegeben, dass ein eingetrockneter Tropfen natürlichen, unverfälschten Rothweines unter dem Mikroskope ganz homogen roth gefärbt erscheine, während der künstlich gefärbte Kügelchen ausgeschiedenen Farbstoffes erkennen lasse.

Carpené hat folgendes, sehr einfaches und überall ausführbares Verfahren angegeben, um zu entscheiden, ob ein Rothwein natürlich oder künstlich gefärbt ist.

Man benutzt dazu ein Stück weissen, fetten, gebrannten Kalk, welches zur Darstellung einer frischen, reinen Fläche in 2 Theile zerschlagen wird. Sollte die so erhaltene Bruchfläche allzu unregelmässig sein, so ebnet man sie mittelst eines Messers oder einer Feile.

Man lässt nun auf dieselbe Stelle successiv einige Tropfen des zu untersuchenden Weines fallen und beobachtet nach ungefähr 2 Minuten die Farbe des dadurch verursachten Fleckens.

Derselbe ist bei natürlichen Rothweinen schwärzlichgelbbraun. Bei Weinen die gefärbt sind:

mit Fuchsin oder Brasilinholz	rosenroth
mit Blauholz	dunkelviolett
mit Cochenille	röthlichviolett
mit Malvenblüthe	schwärzlichgelbbraun, aber mit einem Stich ins Violette
mit Kermesbeere (Phytolacca)	gelb, etwas röthlich.

Nach *Fauré* in Bordeaux wird bei ächtem Rothweine, durch Zusatz von Tannin und nachher von Gelatin-Lösungen, der Farbstoff so vollständig niedergerissen, dass die Flüssigkeit farblos oder schwach gelblich erscheint, während alle künstlichen Gemische mehr oder weniger roth oder violett bleiben. Die Niederschläge zeigen aber keine so charakteristischen Unterschiede, dass aus ihrer Färbung eine sichere Schlussfolgerung über die Natur des angewandten Farbstoffes gezogen werden könnte.

Dr. *Stierlein* in Luzern hat folgende Notiz über Erkennung der Farbstoffe, welche zur Färbung des Weines benutzt werden, veröffentlicht.

Sein (von *Glénard* angegebenes) Verfahren besteht darin, dass man ein gewisses Quantum Wein, z. B. 250 C. C., so lange mit Bleiessig versetzt, als derselbe einen Niederschlag erzeugt. Man sammelt diesen auf einem Filter, wäscht ihn mit destillirtem Wasser wiederholt aus und trocknet ihn bei 100⁰. Man zerreibt ihn nun zu nicht sehr feinem Pulver und bringt ihn in eine unten zur Spitze mit enger Oeffnung ausgezogene Glasröhre, in welche man vorher etwas Baumwolle gestopft hat, gibt etwa 25 C. C. mit Salzsäuregas versetzten Aether darauf, und nachdem dieser abgeflossen, wiederholt man diese Operation nochmals mit

einem gleichen Quantum salzsäurehaltigen Aethers. Es ist gut, wenn der Aether langsam durchfliesst, damit das mit dem Weinfarbstoffe, dem sog. Oenocyanin ($C_{20}H_{20}O_{10}$), verbundene Bleioxyd vollständig in Chlorblei umgewandelt wird. Der Weinfarbstoff ist jetzt nur noch mechanisch mit dem Chlorblei, Bleisulphat, Bleiphosphat etc. gemengt und giebt denselben eine scharlachrothe Farbe. Den salzsäurehaltigen Aether kann man sich leicht auf die Art darstellen, dass man in eine etwas grössere zweihalsige Flasche etwa einen Finger hoch gewöhnliche käufliche Salzsäure giesst, an den einen Hals der Flasche 2 bis 3 etwa zu $^1/_3$ mit reinem Aether gefüllte Waschfläschchen anfügt und nun durch die andere Oeffnung eine Trichterröhre steckt, welche kaum unter die Oberfläche der Salzsäure taucht. Man giesst nun kleine Portionen gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure durch die Trichterröhre zu; die Schwefelsäure bewirkt durch Wasserentziehung und gleichzeitige Erwärmung anfangs eine langsamere, nachher eine raschere Entwickelung von salzsauren Dämpfen. Der Aether des ersten Fläschchens ist auf diese Art in kurzer Zeit mit Salzsäuregas gesättigt.

Nachdem der Niederschlag mit salzsäurehaltigem Aether behandelt worden, wird durch wiederholtes Auswaschen mit reinem Aether, worin der Farbstoff unlöslich, die überschüssige Salzsäure sorgfältig daraus entfernt, wozu 6 Proben zu je 10 C.C. in der Regel ausreichen werden. Dann trocknet man die Röhre sammt Inhalt im Luftbade, und wenn man einen Aspirator zur Verfügung hat, mit einem solchen, wobei man natürlich die Luft von der weiten Oeffnung nach der Spitze der Röhre hinstreichen lässt. Nun wird die Röhre luftdicht auf einen Kolben gesetzt, die obere Oeffnung mit durchbohrtem Korke und ziemlich langem Bogenrohre versehen, und man hat einen sogen. *Anthon*'schen Extractionsapparat, in welchem man mit Hilfe von 50 C.C. Weingeist (36°) durch wiederholtes Ueberdestilliren und Zurückfliessenlassen dem Bleiniederschlage den Rothweinfarbstoff vollständig entzieht. Bei sämmtlichen echten Weinen wurde dieser Bleiniederschlag schon beim dritten Male blass fleischfarben, beim vierten oder fünften Male schön weiss, während der Alkohol ein prachtvolles Roth annahm. Wenn man diese 50 C.C. nun mit destillirtem Wasser auf 250 C.C. ergänzt, so ist der Farbstoff wieder in der ursprünglichen Verdünnung; man wird die Farbenstärke aber etwas geringer finden als im Weine, und diese Lösung ist nicht sehr haltbar, denn es setzen sich nach 12 bis 24 Stunden rothbraune Flocken ab. Die alkoholische Lösung dagegen ist sehr haltbar; sie kann Monate lang aufbewahrt werden. Nachdem sich bei diesen Weinen der Rothweinfarbstoff als unzweifelhaft echt erwiesen, wurden die Versuche in der angegebenen Weise ausgeführt, und es zeigte sich dabei eine so zu sagen völlige Uebereinstimmung; es waren Weine von 5 Monaten, 1 bis 4 Jahren, auch einige gegypste (französische und spanische), bei welchen die Nüance des Bleiniederschlages etwas heller war.

Es wurden nun mit den unten folgenden Substanzen Abkochungen oder Lösungen in weissem Weine gemacht und diese mit einem Gemische von ca. 10 Vol.-Proc. Alkohol und 90 Vol.-Proc. Wasser verdünnt, bis sie, sofern das Auge beurtheilen konnte, die gleiche oder nahezu die gleiche Stärke in der Farbe hatten, wie ein 1870er Beaujolais. Dieser mit verschiedenen Substanzen roth gefärbte weisse Wein wurde nun einestheils für sich geprüft, anderentheils im Gemische zu 30% mit 70% von dem oben erwähnten Beaujolais und dafür diejenigen Proben gewählt, welche nicht nur am leichtesten auszuführen sind, sondern auch zugleich entscheidende Resultate geben. Da es nun immer eine missliche Sache ist, Farben mit Worten ausdrücken zu wollen, und ausserdem diese Wahrnehmungen individuell sein können, so möchten wir Jedem rathen, der öfter Weinuntersuchungen mit Prüfung auf den Farbstoff machen muss (und ein gewissenhafter Chemiker wird nie über einen Rothwein urtheilen, bevor er den Farbstoff geprüft), sich die Serien von Blei- und Thonerde-Niederschlägen in kleinen Fläschchen getrocknet und genau bezeichnet aufzubewahren. Es ist misslich, die Farbe eines Niederschlages in einer anders gefärbten Flüssigkeit beurtheilen zu wollen. Dies geschieht weit besser auf dem Filter.

Die Farbe der Niederschläge ändert sich beim Trocknen etwas, sie wird weniger ausgeprägt; will man den Niederschlag feucht beurtheilen, so hat man nur von den ihm voraussichtlich am nächsten kommenden trockenen Niederschlägen einige Körnchen mit einem kleinen Tröpfchen Glycerin auf einem weissen Teller anzureiben und dann zu vergleichen. Die erste Tabelle giebt die Reactionen im Weine selbst, welche in den meisten Fällen genügen können; die zweite Tabelle giebt die Prüfung der Bleiniederschläge, aus welchen hervorgeht, dass bei Gegenwart eines anderen Farbstoffes als des Oenocyanins der mit Alkohol erschöpfte Bleiniederschlag doch noch genügend den fremden Farbstoff zurückhält, um charakterisirt zu werden.

Vergleichende Untersuchung verschiedener zum Färben des Rothweins gebrauchter

I. Untersuchung der Flüssigkeiten.

	Natur der Flüssigkeiten	2 C.C. 10 % Ammoniak, 0,5 C.C. Schwefelammonium und 25 C.C. Abkochung od. Saft.	Wein mit 30 % des vorigen. Abfiltrirt und auf 100 C.C. mit Wasser ergänzt	2,0 Mangansuperoxyd und 25 C.C. Abkochung od. Saft.	Wein mit 30 % des vorig. Geschüttelt und nach 10 Minuten abfiltrirt	25 C.C. Natriumbicarbonat ($^1/_{12}$ Lösung) und 25 C.C. Abkochung od. Saft.	Wein mit 30 % des vorig. Auf 250 C.C. mit Wasser ergänzt	2,5 C.C. reine conc. Salpetersäure und 25 C.C. Wein mit 30 % Gem. 10 Min. im Wasserbade bei 85—90°
1	Echter Rothwein	Filtrat rein grün		Filtrat blassstrohgelb		durchfallendes Licht dunkelgraublau		bleibt roth
2	Campeche (Abkochung in Wein)	roth	(Filter braun) roth	schwarzbraun	braunroth	kirschroth	schmtz. braunroth	gelb
3	Fernambuk (Abkochung in Wein)	roth	(F. violett) roth	dunkelbraun	braunroth	hellroth	lila	gelb
4	Klatschmohn (Papav. Rhoeas)	braun	(F. braun) braunroth	braun	braunroth	violett	violett	braun
5	Pappelmalve (Malv. arbor. Abkochung in Wein)	braun	(F. braun) braungrün	gelbbraun hell	gelbbraun	blauviolett	blaugrün	gelb
6	Heidelbeersaft gegohren	braun	(F. schmtz. blaugrün) braunroth	braun	gelbbraun	dunkelblau	blaugrau	roth
7	Kirschsaft gegohren	braunroth	(F. braun) braunroth	hellbraun	gelbbraun	braunroth	braunviolett	gelb
8	Hollunderbeersaft (Sambuc. nigra)	braun	(Filter braungrün) braungrün	braun	gelbbraun	schmtz. viol. (an d. Oberfl. mit Stich ins Grüne)	schmtz. violett	gelb
9	Cochenille (Abkochung in Wein)	roth	(F. violett) roth	gelb	gelbbraun	scharlachroth	röthlich violett	gelb
10	Lacmus (Abkochung in Wein)	braunroth	(F. schmtz. graublau) violett	dunkelstrohgelb	hell Sepia	blau	blau	gelb
11	Fuchsin (in Wein)	braunroth	(F. violett) braun	roth	gelbbraun	kirschroth hell	röthlich violett	gelb
12	Rother Rübensaft (mit Wein abgekocht)	violettroth	(F. braun) braunviol.	rothbraun	gelbbraun	hell	violett	braungelb

Substanzen für sich sowohl als im Gemische zu 30 Proc. mit echtem Rothwein.

0,625 Baryumsuperoxyd und 25 C.C. Nach 24 Stunden abfiltrirt (gelegentlich geschüttelt)		5 g Zink, 2 C.C. Schwefelsäure, 25 C.C. Flüss. nach 24 St.	100 C.C. Alaunlösung (8 proc.) gemischt mit 100 C.C. u. gefällt mit je 100 C.C. Lösung (10 proc.) von kohlens. Ammon. Farbe des Niederschlages auf dem Filter, feucht		Bleiessig, so lange zugefügt, als er noch etwas fällt aus 250 C.C.	
Abkochung oder Saft	Wein mit 30 % des vorigen		Abkochung oder Saft	Wein mit 30 % des vorigen	Abkochung oder Saft	Wein mit 30 % des vorigen
Flüssigkeit hellbraunroth, Niederschlag graublau (feucht)		bleibt roth	Flüssigkeit bräunlichgrün, Niederschlag schieferfarben		Flüssigkeit farblos, Niederschlag graublau	
Fl. rothviol. N. dunkelviolett	Fl. rothviolett N. schmutzig violett	gelbbraun	Fl. braun N. dunkelviolett	Fl. schwach braun N. violett	Fl. lila N. schwarzviolett	Fl. gelblich N. viol.-blau
Fl. roth N. carmoisinroth	Fl. hellroth N. theils roth, theils graublau	hellroth	Fl. roth N. roth	Fl. dunkelrosa N. grauviolett	Fl. roth N. violettroth	Fl. röthlich N. bläul.-lila
Fl. braun N. graubraun	Fl. rothbraun N. grau und graublau	roth geblieben	Fl. roth N. dunkelschiefergrau	Fl. violettroth N. schmutzig-graublau	Fl. röthl.-braun (schw. gefärbt) N. dunkelschieferfarben	Fl. röthlich N. graublau
Fl. hellbraun grün N. braungrün	Fl. schmutzig braungrün N. schmutzig blaugrau	hellroth	Fl. grünlich-braun N. graublau	Fl. braungrün N. graublau	Fl. farblos N. bläul.-grün	Fl. farblos N. graugrün
Fl. roth N. schön dunkelviolett	Fl. roth N. lila	roth	Fl. schön violett N. braunviolett	Fl. braungrün N. dnkl.-grviol. (mit Stich ins Braune)	Fl. farblos N. graublau	Fl. röthlich N. dunkel graublau
Fl. gelb N. graubraun mit Stich ins Rothe	Fl. braun N. dunkelgrau	braun	Fl. fast farblos N. braungrau	Fl. braun N. schmutzig-graublau	Fl. gelblich N. graubraun	Fl. gelblich N. graubraun
Fl. gelbgrün N. schmutzig braungrün	Fl. schmutzig-braunroth N. gräul.-blau	roth	Fl. violroth N. grauviolett	Fl. violett N. grauviolett	Fl. farblos N. dnkl.-blgrün (wird an d. Luft mehr und mehr blau)	Fl. bläulich N. ziemlich reinblau
Fl. hellgelb N. röthlich-violett	Fl. röthlich N. blauviolett	gelb	Fl. rosa N. carminlack	Fl. lebhaftroth N. violettroth	Fl. schw.-viol. (fast farblos) N. dunkel-viol.	Fl. farblos N. graublau
Fl. farblos N. schmutzig himmelblau	Fl. bräunlich N. bläul.-grau	farblos	Fl. hellblau-violett N. blauviolett	Fl. schmutzig-braunroth N. graublau	Fl. farblos N. hellblau mit Stich ins Graue	Fl. farblos N. schmutzig graublau
Fl. hellgelb fast farblos N. rosa	Fl. hellgelbbraun N. röthl.-violett	gelb, dann farblos, zuletzt violett	Fl. roth N. hellroth	Fl. roth N. lila	Fl. roth N. hellroth	Fl. roth N. röthlich lila
Fl. hellroth-braun N. graubraun	Fl. röthlich-lila N. graulila	fast farblos (gelblich)	Fl. röthlich N. röthl.-lila (couleur de lie de vin)	Fl. röthlich N. graulila	Fl. gelbbraun N. röthlich-lila (couleur de lie de vin)	Fl. gelb-braun N. graulila

Vergleichende Untersuchung verschiedener zum Färben des Rothweins geechtem

II. Untersuchung der Niederschläge (30 Proc. Zusatz) mit Bleiessig.

	Bleiniederschlag aus Rothwein und 30 %	Der Bleiniederschlag trocken ist gefärbt	Der Bleiniederschlag wird beim Begiessen mit salzsäurehaltigem Aether im Ueberschusse	Der Aether färbt sich dabei	Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand, in 30 C.C. Wasser gelöst, wird durch übermäss. Ammoniak
1	Echter Rothwein ohne Zusatz	etwas heller graublau	scharlachroth	schwachgelblich	etwas bräunlich
2	Campeche	blau mit schwach. Stich ins Violette	schmutzig-violett	gelb	violett
3	Fernambuk	bläulichlila	lilaroth	orangegelb	rothbraun
4	Klatschmohn	grau, schwach bläul.	scharlachroth	gelb	gelbbraun
5	Pappelmalve	graugrün	lilaroth	gelb	gelbbraun
6	Heidelbeersaft	dunkel-graublau	violettroth	röthlich	dunkel-rothbraun
7	Kirschensaft	grau	lilaroth	gelb	dunkel-gelbbraun
8	Hollundersaft	etwas dunkler als 6	lilaroth	gelb	dunkel-gelbbraun
9	Cochenille	dunkelblau	lilaroth	orange	roth
10	Lacmus	dunkel-graublau	lilaroth	schwachrosa	gelblich
11	Fuchsin	violett	violettroth	fast farblos	rothbraun
12	Rothe Rüben	grau	dunkelroth	gelblich	bräunlichgelb

Auch von *Gautier* ist ein Weg der qualitativen Untersuchung der Rothweine angegeben, der sich in *Dingler's* polyt. Journal Bd. 222, S. 372 u. 475 angeführt findet. Siehe auch *Vogel* über Weinfälschungen, *Dingler's* polyt. Journal Bd. 225, S. 596.

Von *Stein* ist eine Untersuchungsmethode angegeben worden, die sich auf das Verhalten der Farbstoffe: Indigo, Fuchsin, Blauholz, Rothholz, Cochenille, Kirschen, Heidelbeeren, Hollunderbeeren, Ligusterbeeren und Malve, zur Wollfaser und Thonerde gründet. Hierbei zerfallen die Farbstoffe in drei Gruppen:

1) In solche, welche sich direct mit der Wollfaser verbinden: Fuchsin und Indigo.
2) In solche, welche vorher gebeizt werden müssen: Blauholz, Rothholz, Cochenille.
3) In solche, welche in beiden Fällen 1 und 2 sich nur sehr schwach

brauchter Substanzen für sich sowohl als im Gemische zu 30 Proc. mit Rothwein.

Der Bleiniederschlag, mit 50 C.C. Alkohol (36°) behandelt, wird	10 C.C. des weingeistigen Auszuges werden mit 0,5 C.C. Ammoniak	10 C.C. des weingeistigen Auszuges werden mit 1 C.C. Ammoniak	Die Hälfte des ausgezogenen Beiniederschlages, mit 0,5 C.C. Ammoniak begossen, wird	Die Hälfte des ausgezogenen Beiniederschlages, mit 10 C.C. Wasser mit 2°/₀ H Cl ausgezogen, der rothe Auszug wird mit 3 C.C. Ammoniak	
weiss	grün	braungrün	—	—	1
violett	violett	dunkelviolett	schwarzviolett	violettschwarz	2
violettroth	schmutzig-violett	schmutzig-violett	grau	röthlichbraun	3
lilaroth	schmutziggrün	graugrün	grau	grünlichbraun	4
lilaroth	grün	gelbgrün	graubraun	gelbgrün	5
violettroth	schmutzig-blaugrün	dunkelblaugrün	grauviolett	dunkelbraungrün	6
bräunlichlila	graugrün	braungrün	grauschwarz	hellbraun (mit Stich ins Grüne)	7
bräunlichlila	braungrün	graubraun	blauschwarz	bräunlich	8
lila	violett	violett	graulila	braunviolett	9
lila	graugrün	grünlichgrau	graulila	graubraun (mit Stich ins Grüne)	10
hellviolett	lila	violett	violett	röthlichbraun	11
helllila	braunviolett	braun	hellgrau	blassgelb	12

mit der Faser verbinden, jedoch leicht Verbindungen mit der Thonerde und Bleioxyd und anderen Metalloxyden eingehen: die Farbstoffe des Weines, der Kirschen, Heidelbeeren, Hollunderbeeren, Ligusterbeeren und Malvenblüthen.

Der Gang der Prüfung ist dabei folgender:

1) Man bringt einige vorher mit Wasser gewaschene und wieder getrocknete Wollfäden in den Wein, lässt $^1/_4$ Stunde stehen und wäscht darauf die Fäden mit Wasser aus. Die Wolle ist bläulich gefärbt: Indigo. Sie ist deutlich rosa bis carmoisin gefärbt und die Farbe verschwindet durch verdünntes Ammoniak und verdünnte Salzsäure: Fuchsin. Sind beide Farbstoffe vorhanden, so ist das verdünnte Ammoniak bläulich. Man kann dann die Flüssigkeit im Wasserbade eintrocknen und mit einigen Tropfen Wasser versetzen, worin sich der Indigo löst.

2) Ist kein Fuchsin erkannt worden, so erhitzt man 10 C.C. Wein

mit der Wolle und einigen Tropfen Alaunlösung zum Kochen, und lässt etwa 1 Stunde stehen, wäscht dann aus, fügt reichlich Kalkwasser zu und lässt wieder $^1/_4$ Stunde stehen. Die Wolle wird schmutzigbräunlich gefärbt: die Farbstoffe des Weines und der dritten Gruppe. Die Wolle färbt sich fleischroth oder carmoisin: Rothholz oder Cochenille. Die Wolle wird ausgewaschen, mit wässeriger, schwefeliger Säure zusammengebracht und entfärbt sich zu gelb: Rothholz; sie nimmt einen rothgelben Ton an: Cochenille. Wird die Farbe der Wolle durch Kalkwasser graublau bis blau, so ist Blauholz vorhanden.

3) Sind sämmtliche Reactionen unter 1 und 2 ausgeblieben, so trocknet man einen Tropfen Wein auf einem weissen Fliesscarton ein, der vorher mit einer mässig concentrirten Alaunlösung getränkt und darauf bei 100° C. getrocknet wurde, und bringt ihn dann in einer Porzellanschale in eine Lösung von essigsaurer Thonerde. Die Farbe geht von Blauroth oder Violett in Blau über: Malven oder Ligusterbeeren. Man mischt 1 C.C. essigsaure Thonerde (1 : 10) mit 5 C.C. Wein und 10 C.C. Alkohol. Die Farbe der geklärten Flüssigkeit ist violett: Malven; sie ist blauroth: Ligusterbeeren. Ist die Farbe des eingetrockneten Tropfens nur roth und mit blauem Tone, so deutet dieses auf einen der anderen Farbstoffe der dritten Gruppe.

Wird nach *Stein* der Rothwein mit Baumwollengarn erhitzt und nach dem Erkalten dieselbe ausgewaschen, so erscheint es nach kurzem Liegen unter Wasser farblos, wenn der Wein echt war, hingegen dauernd rosa bis carmoisin, wenn der Wein mit Fuchsin gefärbt war.

Versetzt man den Rothwein mit Natronlauge im geringen Ueberschusse und schüttelt mit Aether aus, so nimmt derselbe die freie Base des Fuchsins auf. Wird der Aether, der sich rasch von dem Rothweine trennt, abdecantirt und mit verdünnter Essigsäure oder Weinsäure versetzt und geschüttelt, so färbt sich die wässerige Säurelösung durch das gebildete Fuchsinsalz violett. Man kann auch in die ätherische Lösung einen Weinsäurekrystall bringen, der sich dann nach einiger Zeit, selbst bei äusserst geringen Mengen von Fuchsin, mit einer violetten Schicht umgiebt. Statt des Aether ist Chloroform zum Ausschütteln empfohlen, doch trennt sich dasselbe von der alkoholisch gemachten Flüssigkeit nur sehr schwer und ist deshalb Aether vorzuziehen.

Nach *Guyot* soll Rosolsäure dem Weine die Farbe des echten Bordeauxweines ertheilen. Er weist dieselbe nach, indem er den Wein mit Schiessbaumwolle erhitzt, welche die Rosolsäure fixirt und sich nach dem Waschen mit verdünntem Ammoniak schön rosa färbt. Da jedoch die Rosolsäure sich mit gelbrother Farbe in sauren Flüssigkeiten löst, so möchte eine Färbung des Weines mit diesem Körper wohl selten vorkommen.

Zur gleichzeitigen Nachweisung der Rosolsäure und des Fuchsins kann man zuerst das Fuchsin nach der eben angegebenen Aethermethode

aufsuchen, und eine zweite Probe Wein ohne Natronzusatz ebenfalls mit Aether extrahiren, welcher die freie Rosolsäure aufnimmt. Schüttelt man hierauf den Aether mit verdünntem Ammoniak, so färbt sich die wässerige Schicht bei Gegenwart von Rosolsäure violettroth.

Dupré bringt einen kleinen Würfel von Gallerte, aus 5 Grm. Gelatine in 100 C. C. Wasser bereitet, in den Wein und lässt ihn 1 bis 2 Tage darin liegen. War der Rothwein unverfälscht, so ist der Würfel nur an der Oberfläche gefärbt; im anderen Falle, wenn fremde Farbstoffe zugesetzt sind, geht die Färbung tiefer hinein und tritt charakteristisch auf. So färbt z. B. Fuchsin prachtvoll roth, ähnlich rothe Rüben und rother Kohl, Campecheholz färbt gelblichbraun und Indigo blau.

Nach *Stein* wird auch der Weisswein gefärbt; eine dazu dienende Farbe, welche unter dem Namen Moselgrün in den Handel kommt, besteht aus Iodgrün, welches mit Zuckercouleur gebräunt ist. Man kann den Farbstoff im Weine nachweisen, indem man letzteren mit Pikrinsäure versetzt und im Wasserbade zum Extracte eindampft. Beim Vorhandensein des Farbstoffes scheiden sich dann einzelne grüne Körner aus.

Auf eine auffallende Verfälschung macht *Lassaigne* aufmerksam, der uns berichtet, dass in Frankreich rothe Weine zuweilen mit 2—3 Tausendtheilen Schwefelsäure versetzt werden. Man soll ein weisses Papier zur Hälfte in solchen Wein eintauchen und es scharf trocknen, wobei an den mit Wein benetzt gewesenen Stellen früher Bräunung (Verkohlung) durch die Schwefelsäure eintritt, als an den anderen. (Barytsalze sind nicht gut anwendbar, weil der Wein auch im natürlichen Zustande schwefelsaure Salze enthält, indess giebt die Stärke des Barytniederschlages immerhin einigen Aufschluss.) Nach *Marty* schwankt der Gehalt an schwefelsaurem Kali in französischen Weinen von 0,194 Grm. bis 0,583 Grm. im Liter. Bei einem grösseren Gehalte ist anzunehmen, dass die Weine gegypst sind.

Freie Schwefelsäure muss sich beim Abdampfen des Weines auf dem Wasserbade, oder überhaupt bei einer Temperatur, die 100° C. nicht übersteigt, zu erkennen geben, da unter diesen Umständen Zucker und andere Extractivmittel verkohlt werden.

Alaun, der namentlich Rothweinen zugesetzt werden soll, ist im Aschenrückstande der Extractes zu suchen. Die Einäscherung hat bei hinreichendem Luftzutritte zu geschehen, damit die schwefelsauren Salze nicht zu Schwefelmetallen reducirt werden. Die Nachweisung des Alauns muss sich besonders auf die Thonerde richten, da Schwefelsäure und Kali im Weine selbst enthalten sind. Man versetzt den Wein mit Bleizuckerlösung, wodurch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Farbstoffe, Weinsäure etc. gefällt werden, filtrirt, leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff, um überschüssiges Blei wegzuschaffen, kocht, filtrirt, und fällt nun im Filtrate die Thonerde mit Ammoniak.

Rothwein, dem auch nur $^1/_{2000}$ Alaun zugesetzt worden, soll nach

Lassaigne beim Kochen einen Lack absetzen, was bei alaunfreiem Weine nich der Fall ist.

Nach *Crasso* findet sich in normalen Weinen häufig Thonerde; ihre Menge ist aber so gering, dass die in dem Weine vorhandene Weinsäure hinreicht, die Fällung derselben durch Ammoniak und ihre Aufnahme durch Wolle zu verhindern. Ist jedoch dem Weine mit dem Farbstoffe gleichzeitig eine Thonerdelösung zugesetzt, was nach *Stein* bei Anwendung von Rothholz, Blauholz und Cochenille stets geschehen muss, da diese Farbstoffe erst bei Gegenwart des Thonerdesalzes den Wein roth färben, so findet sich in dem Ammoniakniederschlage sowie in der Asche der mit dem Weine gefärbten Wolle Thonerde in nachweisbarer Menge.

Ob Traubenwein mit Aepfelwein versetzt sei, lässt sich aus der Bestimmung des Weinsteingehaltes (der im Aepfelweine fehlt) und aus der dem Aepfelweine angehörigen grösseren Menge von Gerbstoff — nach *Winkler* — schliessen. Dass aber der Weinsteingehalt durch Zusätze vermehrt sein kann, ist nicht zu übersehen, sowie dass der Gerbstoffgehalt einiger Traubenweine ebenfalls ziemlich gross ist.

Nach *Sonnex* lässt sich auf nachstehende Weise die Gegenwart eines Drittels Obstwein im Traubenweine mit Sicherheit nachweisen. Das Verfahren beruht auf folgenden Thatsachen:

A. Kein Traubenwein enthält so viel Kali, dass der Ueberschuss, welcher sich darin ausser dem Zustande von Bitartrat befindet, eben so viel beträgt als dieser.

B. Der Aepfelwein und Birnwein enthält gar kein Bitartrat, ihr Kali ist vielmehr darin als Malat (d. h. verbunden mit Aepfelsäure) und Acetat enthalten.

Man operirt folgendermaassen:

1) 100 Grm. filtrirten Wein verdunstet man zum Extracte, behandelt dasselbe nach dem Erkalten mit einer kalt gesättigten Lösung von Weinstein, sammelt den rückständigen Weinstein auf einem tarirten Filter, trocknet bei 100° und wägt.

2) Man operirt wie in 1) nur mit dem Unterschiede, dass man dem Weine vorher 1 Grm. doppeltweinsaures Natron zusetzt.

Das erste Gewicht giebt den präexistirenden Weinstein, das zweite sämmtliches im Weine enthaltene Kali. Ist der Wein rein, so darf das zweite Gewicht sich nicht zum doppelten des ersteren erheben.

Zum Nachweis einer Verfälschung von Traubenwein mit Obstwein benutzt *Tuchschmid* den grossen Unterschied im Aschengehalte dieser Getränke. Der Obstwein enthält im Mittel 0,11—0,40% kohlensauren Kalk in seiner Asche, während der Kalkgehalt des Traubenweines höchstens 0,049% ausmacht.

Aus dem Kalkgehalte liesse sich daher in manchen Fällen auf die Anwesenheit von Obst- in Traubenwein schliessen, hingegen geht *Tuchschmid* jedenfalls zu weit, wenn er daraus selbst die Quantität des Zu-

satzes berechnen will. Denn manche Weine können von Natur aus einen weit bedeutenderen Kalkgehalt (0,08 %) zeigen, als oben angegeben, während auf der anderen Seite Aepfel- und Birnenwein viel weniger Kalkcarbonat enthalten kann.

Zu Weinverfälschungen sind natürlich auch zu rechnen die häufigen Zusätze von Wasser oder Weingeist, oder beiden zugleich, ebenso Zuckerzusatz. Man kann, wie wir gesehen haben, deren Menge bestimmen, allein nicht immer mit Sicherheit angeben, ob sie dem Weine von Natur zukommen oder nicht.

Weine aus Rosinen und Corinthen gemacht, oder gar noch ganz künstlich zusammengesetzte aus Weingeist, Wasser, Weinstein, Farbstoff u. s. w., werden sich, wenn nicht besondere Indicien hinzutreten, der Forschung immer bis auf einen gewissen Grad entziehen können, so dass man nicht im Stande sein wird, mit Sicherheit zu sagen, ob sie ein reiner gegohrener Traubensaft, oder eine Mischung der Bestandtheile gegohrener Fruchtsäfte seien.

An das Obige schliessen sich die Erfahrungen, die man für Prüfung einer sehr häufig verfälscht vorkommenden Weinsorte — des Malaga — gemacht hat, an. Sein spec. Gewicht soll zwischen 1,050 und 1,070 fallen. Beim Abdampfen soll er nicht weniger als 17 % Extract hinterlassen (oft beträgt dies mehr). Auch in kleinen Resten aufbewahrt darf er in 2—3 Wochen nicht kahnig werden und keinen Bodensatz zeigen. Das Extract soll sich in Wasser und Weingeist klar lösen, angenehm süsssäuerlich nach Pflaumenlatwerge schmecken. Der Geruch des Malaga muss angenehm süsslich sein. Mit Ammoniak giebt Malaga in kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia.

XXIX. Capitel.

Weingeist, Branntwein und Alkohol im Allgemeinen.

§ 151. Die Weingeistsorten des Handels sind, wenn wir vorläufig von solchen Gemengtheilen absehen, die sich nur in geringerer Menge darin finden, als Mischungen von absolutem Alkohol mit Wasser anzusehen. Unter Gehalt des Weingeistes versteht man die in einem gewissen Maasse (oder Gewicht) desselben enthaltene Weingeistmenge. Chemische Prüfungsmittel zu Gehaltsbestimmungen sind technisch nicht in Anwen-

dung, es werden vielmehr einige mit dem Mischungsverhältnisse sich ändernde, physikalische Eigenschaften benutzt, um auf die Zusammensetzung der Mischungen zu schliessen. Unter den physikalischen Eigenschaften dienen zu diesem Zwecke vornehmlich: 1) der Siedepunkt; 2) die Ausdehnung, die die Flüssigkeit durch Erwärmung, jedoch nicht bis zum Siedepunkte erfährt; 3) die Spannkraft des Dampfes; 4) das specifische Gewicht.

Der Siedepunkt wurde von *Gröning* besonders benutzt, allein seine Bestimmung gewährt nicht sehr genaue Schlüsse auf den Alkoholgehalt, weil die Siedetemperatur während des Kochens sich immer ändert. Unbequemlichkeiten anderer Art sind mit diesem Verfahren noch verbunden, wie dass man eine gewisse, nicht ganz unbedeutende Quantität zu dem Versuche braucht, und dass der Versuch Zeit in Anspruch nimmt etc.

In der Absicht, den Weingeistgehalt solcher Flüssigkeiten rasch zu bestimmen, worin er wegen Beimengungen anderer Körper durch das Aräometer unmittelbar nicht bestimmt werden kann, suchten verschiedene Experimentatoren, *von Brossard-Vidal, Conaty, Ure,* zuletzt *Pohl*, einem eigenen Apparate, auf diese Methode gegründet, Eingang zu verschaffen, dem sogenannten Ebullioskop, oder, wie *Pohl* ihn nennt, thermo-aräometrischen Apparat.

Alle diese Apparate bestehen in Kochgefässen mit eintauchendem Thermometer, auf dessen Scale gewöhnlich nicht die Temperaturen, sondern die dem Quecksilberstande entsprechenden Procentgehalte der Flüssigkeit aufgezeichnet sind.

Die Genauigkeit der Resultate, die sie liefern, steht keineswegs im Verhältnisse zu den Anschaffungskosten des Apparates und der Dauer und Sorgfalt der Arbeit, die eine Bestimmung erfordert. Es kann der Fall vorkommen, dass man sich der Anzeigen der Siedepunkte zur Bestimmung des Alkoholgehaltes einer gegohrenen Flüssigkeit bedienen will, weshalb hier die Tabellen, die *Gröning* und *Pohl* auf Grundlage ihrer Versuche entworfen haben, folgen. Die von *Gröning* bezieht sich auf einen Barometerstand von 28 Zoll Par., die von *Pohl* auf den von 760 mm.

Siedepunkt nach *Gröning*	Alkoholgehalt in Volumprocenten der siedenden	der übergehenden Flüssigkeit	Alkoholgeh. in Gewichtsproc. nach *Pohl*	Siedepunkt nach *Pohl*
77°25 C.	92	93	12	90,25
77,50	90	92	11	90,80
77,81	85	91,5	10	91,38
78,15	80	90,5	9	92,00
78,75	75	90	8	92,66
79,50	70	89	7	93,39
80,00	65	87	6	94,16
81,25	50	85	5	94,96
82,50	40	82	4	95,84
83,75	35	80	3	96,78
85,00	30	78	2	97,74
86,25	25	76	1	98,70
87,50	20	71	0	99,90
88,75	18	68		
90,00	15	66		
91,25	12	61		
92,50	10	55		
93,75	7	50		
95,00	5	42		
96,25	3	36		
97,50	2	28		
98,75	1	13		
100,00	0	0		

Die ungleiche Ausdehnung, welche Alkohol und Wasser bei gleicher Erwärmung erleiden, wurde von *Silbermann* und *Makins* zur Gehaltsbestimmung von Mischungen der beiden benutzt. Das Instrument, welches *Silbermann* construirte, heisst Dilatometer. Es ist eine calibrirte Pipette, an der oben eine Vorrichtung angebracht ist, um die Luft aus der Flüssigkeit durch einen Kolben auszupumpen, während das untere Ende fest durch einen Kork verschlossen werden kann. Die Flüssigkeit wird bis zu einer gewissen Marke eingefüllt. Das Instrument ist auf einem Metallbleche befestigt, auf welchem zugleich ein genaues Quecksilberthermometer angebracht ist. Der Flüssigkeitsspiegel der von Luft befreiten Mischung wird bei 25 und bei 50° C. beobachtet. Salze oder Zucker, die sich in den weingeistigen Flüssigkeiten etwa finden, sollen keinen Einfluss auf das Ausdehnungsverhältniss derselben üben.

Da sich das Wasser von 0 — 50° C. erwärmt auf $\frac{1011}{1000}$, der Alkohol aber auf $\frac{1057}{1000}$ ausdehnt, mögen bei nicht zu wenig Flüssigkeit und nicht zu weiter Steigröhre, an der die Scale anliegt, für Mischungen schon hinlänglich deutliche Unterschiede bemerkbar sein, allein die Füllung des Instrumentes, die Nothwendigkeit, alle Luft aus der Flüssigkeit zu ent-

fernen, und die Sorgfalt, mit der der rechte Temperaturgrad erreicht werden muss, sind begreifliche Erschwerungen für den technischen Gebrauch des wissenschaftlich ganz interessanten Princips.

Die Spannkraft des Dampfes alkoholischer Flüssigkeiten wurde von *Plüker* zu deren Gehaltsbestimmung zu Nutze gezogen. Ein Instrument, mittelst dessen ohne zu grosse Subtilität die Spannkraft zum genannten Zwecke bestimmt werden kann, ist das Vaporimeter von *Geissler*. Das Princip, die Spannkraft zur Gehaltsbestimmung zu benützen, ist nur unter gewissen Einschränkungen brauchbar. Salze z. B. erhöhen die Spannkraft der Dämpfe von einer gewissen Temperatur, gegenüber solchen Dämpfen, die aus reinem Weingeiste erzeugt werden. Zucker soll dagegen ohne Einfluss sein. Es scheint aber ferner das Verhältniss des Dampfraumes zu dem von der Flüssigkeit ausgefüllten Raume (bei Mischungen) von einigem Einflusse zu sein, während dies bekanntlich bei einfachen Substanzen, Wasser z. B., nicht der Fall ist. Daraus ergiebt sich, dass die für das *Geissler*'sche Vaporimeter berechneten Angaben nicht für Instrumente tauglich sein würden, an welchen andere Dimensionen eingehalten sind.

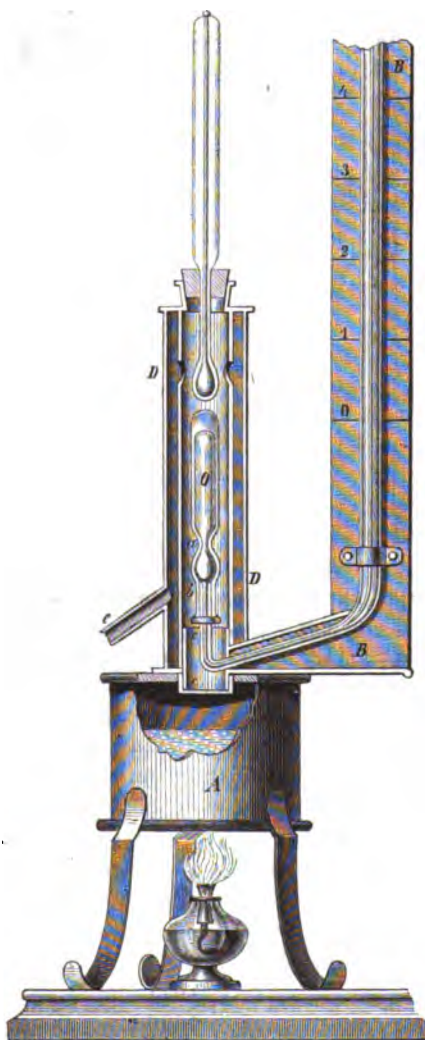


Fig. 100.

Das Instrument Fig. 100 besteht aus dem mit der Mündung nach unten gekehrten Fläschchen *O*, in das die zweischenkelige Röhre *B* luftdicht eingeschliffen ist, einem Wasserkesselchen *A* mit einer Spiritus-

lampe und einem doppelten Cylinder *D*, der *O* umgiebt, und durch welchen die Dämpfe von *A* so aufsteigen, dass sie aufwärts den Weg durch den inneren Cylinder nehmen, an dessen oberem Theile durch die Oeffnungen an der Seite austreten und im äusseren Cylinder abwärts bis zur Röhre *c* sich bewegen, aus welcher sie entweichen. Der längere Schenkel von *B* ist auf ein verticales Blech, worauf die Scale angebracht ist, befestigt. Zur Vornahme eines Versuchs wird *O* und *B* nach der Entfernung des Cylinders *D* zusammen herausgenommen und umgekehrt, so dass die Oeffnung von *O* nach oben kommt. Es wird nun *B* aus *O* abgenommen, *O* bis *a* mit Quecksilber und von *a* bis *b* mit der weingeistigen Flüssigkeit gefüllt. Dann wird *B* wieder aufgesetzt, das Ganze gekehrt und wieder auf *A* befestigt, was mittelst einer Hülse *c c* geschieht. In dieser Lage ist die Flüssigkeit über das Quecksilber in *O* gestiegen und letzteres befindet sich in der Umbiegung der Röhre *B*. Der Cylinder *D* wird aufgesetzt, das Wasser in *A* durch Anzünden der Lampe bis zum Kochen erhitzt und nun einerseits die Temperatur an dem in den obersten Theil von *D* eingestellten Thermometer und andererseits der Quecksilberstand in dem längeren Schenkel von *B* an der Scale beobachtet. Die Scale ist so eingetheilt, dass deren unterster Punkt reinem Wasser, der oberste absolutem Alkohole entspricht, der Zwischenraum ist in 1000 Theile getheilt, die Angaben der einzelnen Grade beziehen sich also auf Zehntelprocente Alkoholgehalt. Bei Versuchen mit Flüssigkeiten, die freie Kohlensäure enthalten, wird nöthig diese zu binden und niederzuschlagen, was durch Einstreuen von ein wenig pulverigem, gebranntem Kalke, Schütteln und rasches Filtriren geschieht. Kalküberschuss möchte zu vermeiden sein. Weingeistige Flüssigkeiten, die Essigsäure enthalten, müssen Resultate geben, die nicht ganz genau sind; Sättigen der Essigsäure mit Kalk möchte auch nicht ganz zureichend sein, weil gelöste Salze auf die Spannkräfte der Dämpfe influiren.

Plüker fand bei einer Temperatur von 99,8° C.:

Gewichtsprocent Alkohol		eine Spannung in mm Quecksilbersäule von
0,00	(also Wasser)	754,6
9,87		1044,5
25,08		1286,8
42,84		1422,6
64,08		1544,7
100,00		1679,6

Leichter zu handhaben und bei genauer Ausführung des Versuchs eben so sicher als alle die genannten Verfahren ist das Mittel der **Bestimmung des specifischen Gewichtes**.

Es würde allzuviele Wiederholungen veranlassen, wollten wir diese Methode hier abhandeln. Wir verweisen deshalb hinsichtlich ihrer auf den Anhang »Aräometrische Methoden«.

Es sei hier nur Das über diese Methode bemerkt, dass sie begreiflich nur dann tauglich ist, wenn andere Bestandtheile als Alkohol und Wasser nicht oder nur in so geringer Menge vorhanden sind, dass sie auf die Dichtigkeit der Mischung einen nur kleinen, unbestimmbaren Einfluss üben. Liqueure oder weingeistige Getränke, die mit Stoffen stark versetzt sind, die ihnen Farbe und Geschmack geben sollen, können deshalb nicht unmittelbar auf aräometrischem Wege auf den Alkoholgehalt geprüft werden, sondern nur dann, wenn man den Weingeist von dem nicht flüchtigen Rückstande durch Destillation entfernt hat. In den nicht zusammengesetzten Weingeistsorten, d. h. den unmittelbar durch Destillation gewonnenen gebrannten Wassern, aus Getreide, Korn, Zwetschen, Kirschen, anderem Obste, Reis, Zuckersäften, Wein etc., sind die Beimengungen von zu geringem Belange, um bei Bestimmungen des specifischen Gewichtes beachtet werden zu müssen.

Für Liqueure lässt sich auch die Methode anwenden, dass man das spec. Gewicht bestimmt, dann den Weingeist durch Einkochen einer gewogenen Menge des süssen Getränkes bis auf $^1/_3$ entfernt, mit Wasser das ursprüngliche Gewicht herstellt und nun wieder das spec. Gewicht bestimmt. Aus dem Verhältnisse (s. Bieruntersuchung, chemische Methode § 145) der beiden gefundenen spec. Gewichte lässt sich der Weingeistgehalt berechnen.

Man hat auch Bestimmungsmethoden gegründet auf die verschiedene Krystallisation von Wasser und Alkohol; Wasser und Alkohol nehmen in Kapillarröhren verschiedene Höhen ein, und dadurch lässt sich der Gehalt einer Flüssigkeit an Alkohol mit zweckentsprechenden Instrumenten (Liquometer) bestimmen.

Nach demselben Principe sind die Verfahren, welche die Tropfen zählen oder wägen, welche aus einer Pipette in bestimmter Zeit ausfliessen (s. S. 712 u. 713).

Solleron hat ein feines Thermometer construirt, welches erlaubt, den Alkoholgehalt von destillirenden Flüssigkeiten direct zu bestimmen.

§ 152. Ausser der Gehaltsbestimmung kommen bei Weingeist- und Branntweinuntersuchungen noch andere Fragen in Betracht: die nach absichtlichen, zufälligen oder von der Darstellungsweise abhängenden Beimengungen.

In den ersten Rang solcher Beimengungen gehören die Fuselöle. Dasjenige des Kartoffelspiritus besteht hauptsächlich aus Amylalkohol, das Kornfuselöl aus Oenanthäther, freier Oenanth- oder Pelargonsäure und einem dickflüssigen Körper, dem Kornöle; ausserdem hat man darin noch Capryl- und Caprinsäure gefunden. In dem Weinfuselöle findet sich nach *Liebig* Oenantäther und Oenanthsäure nebst Amyl- und Propylalkohol. Das Fuselöl des Rübenmelassespiritus enthält ausser Amyl-, Butyl-, Propyl- und Isobutylalkohol noch Crotonaldehyd, Capryl- und Capronsäure etc.

Obgleich unsere Kenntniss von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Kornfuselöles und des Kartoffelfuselöles (das sich auch in den Branntweinen aus Hefe, Weintrester, Melasse findet) ziemlich vorwärts geschritten ist, so hält es doch schwer, ein chemisches Prüfungsmittel, das auf kleine Quantitäten einer Weingeistsorte anwendbar und schnell genug den Zweck erreichte, anzugeben, umsomehr, als bei dem heutigen Reinigungsverfahren des Rohspiritus die Menge der Fuselöle, wenn sich solche überhaupt in dem gereinigten Sprit finden sollten, eine sehr geringe ist. Zur Nachweisung des Fuselöles hat man folgendes Verfahren in Vorschlag gebracht, welches gute Resultate liefert. 50 C.C. Alkohol werden mit 40 Centigrm. Aetzkali geschüttelt, bis dasselbe gelöst ist, darauf der Alkohol auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt. Das Kali bindet gewissermaassen das Fuselöl, während der den Geruch desselben verdeckende Weingeist sich verflüchtigt, im Rückstande wird das Oel durch den Schwefelsäurezusatz frei und durch seinen Geruch leicht erkannt. Der Geruch des Kartoffelbranntweines tritt viel stärker auf, als der des Getreidebranntweines. *Stein* empfiehlt ein ganz ähnliches Verfahren, er befeuchtet trockenes, gepulvertes Chlorcalcium mit dem fraglichen Weingeiste, bedeckt das Glas und beobachtet nach einiger Zeit wiederholt ob und welcher Fuselgeruch sich zeige.

Besser noch ist es, den Spiritus mit dem gleichen Volumen Aether zu schütteln, und ein dem Volumen des Gemisches gleiches Volumen Wasser hinzuzusetzen. Der Aether löst das Fuselöl auf und scheidet sich mit diesem ab; lässt man nun den Aether in einem Porzellanschälchen verdunsten, so bleibt ein Rückstand, der den charakteristischen Geruch des Fuselöles unverkennbar angiebt. Nach diesem Verfahren kann man aus Arac, Rum, Cognac, Getreide- und Kartoffelspiritus u. s. w. die Fuselöle abscheiden und durch den Geruch derselben die Abstammung eines Spiritus feststellen. Ist Fuselöl in dem Spiritus vorhanden, so ist der flüssige Aetherrückstand gewöhnlich milchig getrübt. Bringt man denselben mit ein paar Tropfen Wasser in ein Reagenzrohr, fügt eine geringe Menge essigsaures Natron und wenig concentrirte Schwefelsäure zu und erhitzt, so entwickelt sich bei Gegenwart von Kartoffelfuselöl (Amylalkohol) der Geruch nach essigsaurem Amyläther (Birnöl), welcher besonders nach Zusatz von wenig warmem Wasser deutlich hervortritt. Diese Prüfung ist nicht nur sehr empfindlich, sondern auch sehr schnell ausführbar. Der zu diesem Versuche dienende Aether muss über wenig Natronlauge rectificirt sein, da gewöhnlicher käuflicher Aether auch einen riechenden Rückstand hinterlässt.

Statt Aether empfiehlt *C. Bettelli* Chloroform anzuwenden; im Verhältniss von 5 C.C. Alkohol, 30 — 35 C.C. Wasser und 15 — 20 Tropfen Chloroform.

Der Geruch des Fuselöls ist für den nur einigermaassen Geübten

das leitende Merkmal, um über die Gegenwart desselben, somit auch über die Abstammung des Weingeistes und Branntweines zu entscheiden.

Deshalb wird gewöhnlich in etwas einfacherer Weise als eben beschrieben worden, der Geruch zum deutlichen Hervortreten gebracht, indem man den zu prüfenden Weingeist in einem Glase bei sehr gelinder Wärme verdunstet, wobei ein bezeichnender Geruch des minder flüchtigen Fuselöls zurückbleibt. Mischt man den Weingeist mit dem zwei- bis dreifachen Volumen warmen Wasser, so tritt ebenfalls der Fuselölgeruch deutlich auf. Auch kann man einige Tropfen des Weingeistes in ein reines, trockenes Glas bringen und darin umspülen, das Glas sodann bis auf das an den Wänden Hängenbleibende wieder ausleeren, und nun den zurückgebliebenen Geruch prüfen. Diese Probe ist derjenigen vorzuziehen, bei welcher man einige Tropfen auf der Hand verdunsten lässt, und giebt dann namentlich deutlichere Resultate, wenn gleichzeitig daneben in einem anderen Glase reiner Weingeist ebenso behandelt wird.

Man hat Zusatz einiger Tropfen salpetersaurer Silberoxydlösung nebst etwas Ammoniak und Einwirkung des Sonnenlichtes als ein Prüfungsmittel auf Fuselölgehalt vorgeschlagen. In einem ganz reinen Weingeiste ergeben sich allerdings durch dies Reagens keine dem Auge erkennbaren Veränderungen, während fuselölhaltiger Weingeist bald eine röthliche bis schwärzliche Trübung zeigt. Allein diese tritt auch hervor, wenn der Weingeist oder Branntwein irgend ein anderes flüchtiges Oel enthält.

Der Geruch echten französischen, aus Wein bereiteten Weingeistes zeichnet sich auch vor dem des bestentfuselten Kornweingeistes aus. Diese Eigenschaft des französischen Weinbranntweines möchte nicht sowohl der Abwesenheit des Fuselöles, als der Gegenwart eigenthümlicher, riechender Stoffe zuzuschreiben sein. Wird französischer Weingeist, wie oben angegeben, in einem Glase, ohne ihn zum Sieden kommen zu lassen, verdunstet, so hat der Rückstand einen angenehmen, weinsäuerlichen Geruch und Geschmack, der dem (auch fuselfreien) Korn- oder Kartoffelbranntweine fehlt.

Böttger findet ein zuverlässiges Reagens auf Fuselöl in einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat; dieselbe wird von Amylalkohol weit leichter entfärbt als von Aethylalkohol.

Dass ein Weingeist aus Runkelrüben gebrannt, oder mit Runkelrübenspiritus versetzt sei, soll sich nach *Cabasse* leicht so ermitteln lassen, dass man 3 Gewichtstheile desselben mit 1 Gewichtstheile Schwefelsäure mische, wodurch eine rosenrothe Färbung, die sich monatelang erhalte, entstehen soll. War der Weingeist längere Zeit auf Fässern gelagert, so ist die Färbung bernsteingelb. Anderer Weingeist mit 25 % Runkelrübenspiritus versetzt gab die Rosafärbung noch, aber schwach, so dass sie nur deutlich hervortrat, wenn man ein weisses Papier hinter das Gemisch hielt.

Dem zum Trinken bestimmten Weingeiste wird zuweilen, um darin den ätherischen Wohlgeruch, den er im reinen Zustande nach längerem Lagern annimmt, zu geben, ganz wenig Schwefelsäure zugesetzt. Man findet diese durch Verdunsten bei ganz gelinder Wärme, und Prüfung des Rückstandes (der noch flüssig sein und etwa $^1/_5$ des ursprünglichen Volums betragen muss) mit Lacmuspapier, welches stark geröthet wird, wenn diese Säure zugegen war. Der Rückstand giebt in diesem Falle, etwas mit Wasser verdünnt und mit Chlorbaryumlösung versetzt, einen weissen, in Salzsäure nicht löslichen Niederschlag.

Um Holzgeist nachzuweisen destillirt *Elmerson Reynold* eine kleine Menge des zu untersuchenden Sprits aus einer Retorte in einen kalt gehaltenen Reagenzcylinder. Zum Destillate fügt man 2—3 Tropfen einer sehr verdünnten Auflösung von Quecksilberchlorid und endlich Kalilauge im Ueberschusse. Nach gehörigem Umschütteln beobachtet man, ob sich das gefällte Quecksilberoxyd beim Erwärmen löst. Ist dies nicht der Fall, so ist auch kein Holzgeist zugegen; entsteht indessen völlige Lösung, so wird die erwärmte Mischung in zwei Theile getheilt und der eine mit Essigsäure versetzt, wodurch ein dickflockiger, gelblichweisser Niederschlag entstehen muss; den anderen Theil erhitzt man zum Kochen und erkennt an der Bildung des dem vorigen ähnlichen Niederschlages ebenfalls die Gegenwart von Holzgeist.

Miller oxydirt den fraglichen Spiritus mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Er erhält dadurch Essigsäure, Aldehyd und Ameisensäure bei Gegenwart von Holzgeist. Hierauf neutralisirt er mit kohlensaurem Natron, jagt den Aldehyd durch Eindampfen weg, löst das Salz in Wasser und versetzt mit Silberlösung. Entsteht eine Ausscheidung von metallischem Silber, so war Holzgeist zugegen. Wenn Aldehyd oder ein empyreumatisches Oel im Alkohol enthalten ist, so färbt er sich beim Erwärmen mit einem Stückchen Aetzkali gelb, ist er rein, so bleibt er bei dieser Behandlung farblos.

Essigsäure kommt absichtlich zugesetzt, wohl aber auch von der Darstellung herrührend, in den Branntweinen vor; sie lässt sich finden durch Versetzen mit Aetznatron, Abdampfen und Zerlegen des rückständigen Salzes mit Schwefelsäure, wobei sich die Essigsäure durch den Geruch zu erkennen giebt.

Um rumähnlichen Geschmack hervorzubringen, werden gewöhnlichem Weingeiste gewisse organischsaure Aetherarten beigemengt, wie Buttersäureäther. Diese können in etwas grösseren Portionen des Weingeistes auf gleiche Weise wie die Essigsäure durch Versetzen mit Aetznatron, Abdampfen und Zerlegen des Rückstandes mit Schwefelsäure, wodurch der gewöhnlich charakteristische Geruch der organischen Säure deutlich wird, nachgewiesen werden.

Auf diese Weise liessen sich auch die anderen Aether — z. B. Amyl-

äther (essigsaures Amyloxyd), das »Birnöl, Aepfelöl«, »Cognacöl« nachweisen.

Zum Theil in gleicher Absicht, theils um dem Getränke Schärfe zu geben, werden gewürzige Stoffe — Pfeffer, Ingwer, Piment u. s. w. zugesetzt. Die Extracte hiervon bleiben bei gelindem Abdampfen zurück und sind an ihrem Geschmacke zu erkennen. Auch wird ein Branntwein, der nur $^1/_{2400}$ eines solchen Extractes enthält, auf Zusatz von einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure bräunlich; aber tief schwarzbraun, wenn er $^1/_{600}$ solcher Stoffe enthält.

Geschmack und Farbe (die lange im Fasse gelegener Branntwein von selbst annimmt, und daher oft als Zeichen des Alters angenommen wird) werden oft durch eine sogenannte »Sauce« gegeben, in der ausser riechenden und scharfen Stoffen zuweilen gebrannter Zucker und Catechu vorkommen. Alle diese Dinge finden sich, wie die oben genannten, in der bis auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volums verdunsteten Flüssigkeit. In diesem Rückstande wird Zusatz einer an der Luft gestandenen Lösung von Eisenvitriol einen grünlichschwarzen Niederschlag bewirken, wenn Catechu dem Weingeiste zugesetzt worden (bläulichschwarze, gewöhnlich nicht sehr starke Trübung entsteht auch bei lange im Fasse gelegenen Branntweinen, die durch Ausziehen aus dem Holze gerbsäurehaltig sein können).

Zusätze, wie Ammoniak, essigsaures Ammoniumoxyd, Seifenlösung u. s. w., die man dem Weingeiste früher gegeben, in der Absicht, ihn bei der jetzt veralteten, unsichern, holländischen Probe, probehaltig zu machen (dass er beim Schütteln perle), werden jetzt kaum mehr vorkommen. Es sind übrigens Ammoniak oder Ammoniaksalze zu entdecken durch geröthetes Lacmuspapier, das in dem Destillate von einem solchen mit Kali versetzten Weingeist wieder blau wird. Seife findet sich im Rückstande nach dem Abdampfen oder Destilliren einer Portion solchen Weingeistes, bis auf etwa $^1/_{10}$ seines Volums, durch Zusatz von Schwefelsäure, welche Ausscheidung des Fettes bewirkt.

Es soll vorkommen, dass, bedingt durch Zollverhältnisse, wenn für stärkeren Weingeist mehr bezahlt werden muss als für schwächeren, um die gewöhnliche aräometrische Probe zu täuschen, Chlorcalcium dem Weingeiste zugesetzt wird, wodurch sein specifisches Gewicht erhöht wird. Dieses Salz findet sich im Rückstande nach dem Verdampfen einer kleinen Portion solchen Weingeistes. Oxalsaures Kali bewirkt in dem verdünnten Rückstande einen starken, weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

Alaun, der nach einigen Angaben sich zuweilen im Branntweine finden soll, um ihn leichter von der beim Vermischen mit Wasser entstehenden Trübung zu befreien, lässt sich im Destillationsrückstande einer nicht zu kleinen Weingeistmenge durch freiwilliges Verdunsten, wobei er in kleinen, regelmässigen Octaëdern anschiesst, erkennen.

Die gewiss nur höchst seltene Anwesenheit von arseniger Säure (man will behaupten, dass sie zum Entfuseln diene, indem man über sie den Branntwein destillire) kann durch den *Marsh*'schen Versuch, siehe Cap. VI, § 29, nachgewiesen werden.

Erwähnt zu werden verdienen, wenn auch häufigere Verwendung zu Untersuchungen im technischen Sinne nicht dafür zu erwarten ist, die Methoden, welche *Berthelot* zur Prüfung von Alkoholen und Aethern auf ihre Reinheit vorschlug. Seine Vorschläge sind in gedrängter Fassung folgende. Jeder Chemiker wird sich leicht Apparat und nähere Ausführung der Versuche ausdenken können.

1) Ein zusammengesetzter Aether muss bekanntlich, wenn er rein ist, durch ein Alkali zersetzt werden können und dabei eine äquivalente Menge dieses Alkalis sättigen. Dies gestattet, wie der Verf. vor 10 Jahren schon gefunden hat, die Analyse der Alkohole und Aether auf alkalimetrischem Wege vorzunehmen mittelst einer titrirten Barytlösung.

2) Die Anwendung dieser Flüssigkeit macht es möglich, selbst sehr kleine Mengen eines zusammengesetzten Aethers in einem Alkohol oder in einem einfachen Aether zu erkennen und zu bestimmen; vorausgesetzt, dass diese Körper nicht selbst von Alkalien verändert werden. Man erhitzt zu dem Zwecke 10 C. C. einer titrirten Barytlösung mit einem bekannten Gewichte des zu untersuchenden Körpers während 100 Stunden auf 100°. War der Alkohol rein, wie es z. B. in der Regel gewöhnlicher Alkohol ist, so hat sich der Titre nicht geändert, dagegen findet man z. B. bei Amylalkohol, dass dieser fast immer kleine Mengen zusammengesetzter Aether enthält; dasselbe gilt vom gewöhnlichen Aether, selbst nach der Digestion mit Kalkmilch.

Das Glykol, nach der gewöhnlichen Methode dargestellt und bei bestimmtem Siedepunkte rectificirt, zeigte sich ganz besonders unrein. Der Verf. hat darin bis zu 22% verbundene Essigsäure gefunden, was 40% einfachessigsaurem Glykol entspricht. Diese Thatsache hat gewiss zu vielfachen Irrthümern Veranlassung gegeben.

Um die Gegenwart eines neutralen Aethers in einem Alkohol zu erkennen, ohne ihn zu bestimmen, genügt es, diesen Alkohol mit dem doppelten Volumen Wasser während 20 Stunden auf 150° zu erhitzen. Der neutrale Aether wandelt sich zum grössten Theile in Säure um.

3) Die Gegenwart einer freien Säure in einem Alkohol oder in einem Aether ist natürlich mit Baryt sehr leicht zu bestimmen. Die Ameisenäther z. B. sind immer sauer, sie zersetzen sich aber ausnahmsweise so rasch, dass die genaue Bestimmung der freien Säuremenge nicht ausführbar ist. Andere Aether dagegen eignen sich zur genauen Bestimmung der darin enthaltenen freien Säure sehr gut.

4) Die Gegenwart einer kleinen Menge Wasser in einem neutralen Aether kann erkannt werden durch Erhitzen dieser Aether auf 100° C. während 20—30 Stunden; das Wasser zersetzt dabei eine fast äquivalente

Menge des Aethers in Säure und Alkohol. Man bestimmt alsdann die Menge der Säure mit Barytlösung. Nimmt man z. B. zu diesem Versuche Essigäther, der nach der gewöhnlichen Methode gereinigt ist, so zeigt sich, dass derselbe hartnäckig 1 % Wasser enthält, das ihm sehr schwer zu entziehen ist.

5) Die Gegenwart einer kleinen Menge Wasser in einem Alkohol kann erkannt werden, indem man diesen Alkohol mit einem völlig wasserfreien, zusammengesetzten Aether mischt und während 20 — 30 Stunden auf 150°C. erhitzt. War der Alkohol wasserfrei, so darf die Mischung nachher nicht sauer sein.

6) Die Gegenwart einer kleinen Menge Alkohol in einem neutralen und wasserfreien Aether, z. B. in Essigäther, kann erkannt werden durch Erhitzen dieses Aethers mit einem bekannten Gewichte sehr reiner Essigsäure. Je weniger dieser Aether Alkohol enthält, je weniger wird sich der Titre der Säure vermindern.

Einen Gehalt an Alkohol in Schwefeläther soll man nach *Stefanelli* dadurch nachweisen können, dass man den Aether mit Anilinviolett, oder nach *Pratesi* mit Fuchsin schüttelt. Bei Gegenwart von Alkohol wird der Aether gefärbt, im reinen Zustande jedoch nicht.

Ohne die Absicht einer Täuschung können in die Branntweine und den Weingeist des Handels gewisse Salze, namentlich die des Kupfers, Zinks, Bleis, gelangen, die von den Geräthen, worin der Weingeist dargestellt oder aufbewahrt worden, herstammen können. Sie zeigen sich in dem Rückstande, wenn man eine grössere Menge der Flüssigkeit der Destillation unterwirft. Wird dieser Rückstand bis zur Trockne gebracht, zur Verkohlung der organischen Bestandtheile stärker erhitzt, die geglühte Masse mit Salpetersäure gekocht, filtrirt und durch Aetzammoniak im Filtrate ein bläulicher Niederschlag, im überschüssigen Ammoniak mit tiefblauer Farbe löslich hervorgebracht, so ist Kupfer vorhanden.

Diese Verunreinigung ist nicht so selten, als man denken sollte, und findet sich mehr in Branntweinen, die in unvollkommenen, als in solchen, die in gut und rein gehaltenen Geräthschaften dargestellt sind, ferner mehr in sehr fuselreichen als in fuselarmen.

Dieses Metall kann auch durch heftiges Schütteln des fraglichen Weingeistes mit einigen Tropfen Olivenöl, welches alles Kupfer aufnimmt und wieder abgeschieden grün erscheint, nachgewiesen werden.

In der salpetersauren Lösung des geglühten Rückstandes lässt sich Blei durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, womit es einen braunschwarzen Niederschlag bewirkt, erkennen. Schwefelsäure bringt bei einem Bleigehalte der Lösung einen weissen Niederschlag hervor. Zink findet sich in der mit Schwefelwasserstoffwasser versetzten (vom etwa gebildeten Niederschlage abfiltrirten) Flüssigkeit durch Zusatz

von Ammoniak, wodurch eine weisse Fällung gebildet wird. Der weisse Niederschlag gesammelt, mit Kobaltlösung befeuchtet und vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, wird grün, wenn er Zink enthält.

Handelt es sich um die Nachweisung, dass Weingeist in irgend einer Flüssigkeit vorhanden sei, so ist die Destillation, und zwar, falls nur kleine Mengen Weingeist angenommen werden können, mit nicht zu wenig der fraglichen Flüssigkeit vorzunehmen. Sind flüchtige Säuren vorhanden, so werden diese zuerst mit etwas Alkali gesättigt. Wäre das erhaltene Destillat zu sehr verdünnt, so hat man es unter Zusatz von etwas Chlorcalcium, mit dem es einige Zeit zusammengestanden hat, zu rectificiren, d. h. unter Zurücklassung von etwa $^1/_3$ des Volums umzudestilliren. An dem Destillate ist zunächst der Geruch zu prüfen; das spec. Gewicht giebt einigen Aufschluss und wird bestimmt, wenn es nicht an Flüssigkeit fehlt. Vermischen einer kleinen Portion des Destillates mit wenig essigsaurem Kali, Versetzen mit Schwefelsäure und Erwärmen erzeugt Essigäthergeruch, wenn Weingeist vorhanden war. Wird dem Destillate etwas Chromsäure, oder ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure zugesetzt und gelinde erwärmt, so wird die Flüssigkeit grün, wenn Weingeist vorhanden war. Andere flüchtige Flüssigkeiten bewirken übrigens das Nämliche, so dass diese Reaction für sich allein nicht zuverlässig genug wäre.

Vielleicht noch etwas feiner, d. h. zur Auffindung sehr kleiner Mengen von Alkohol in anderen Flüssigkeiten geeignet, ist das Verfahren von *Carstanjen*, der die Flüssigkeit mit Platinschwarz versetzt, oft schüttelt, auf 40° C. erwärmt, filtrirt und zum Filtrate etwas Kalilösung bringt und damit abdampft. Den Rückstand bringt er mit etwas arseniger Säure in ein Glaskölbchen und erhitzt, wodurch augenblicklich der Kakodylgeruch auftritt, wenn Alkohol vorhanden war. Freilich darf nicht von vornherein Essigsäure in der Flüssigkeit zugegen gewesen sein.

Ganz geringe Mengen Alkohol (0,012 in Wasser) will *Lieben* nachweisen, indem er die Flüssigkeit mit einigen Körnchen Iod und einigen Tropfen Natronlauge (nicht bis zum Kochen) erhitzt; während dem Erkalten scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Iodoform ab.

Als empfindliches Reagens auf Alkohol in Flüssigkeiten schlägt *Berthelot* Benzoylchlorid vor, welches sich mit kaltem oder selbst mit lauwarmem Wasser nur sehr langsam zersetzt, dagegen, sobald das Wasser Alkohol enthält, rasch in Benzoesäureäther übergeht, welcher sich mit dem überschüssigen Benzoylchlorür mischt. Man weist den Aether nach, indem man einen Tropfen des Chlorürs mit wässerigem Kali erhitzt, welches das Chlorür sofort zersetzt, ohne auf den Aether einzuwirken. Noch bei einem Gehalte von 1 $^0/_{00}$ Alkohol ist der Geruch des Aethers unzweideutig zu erkennen.

§ 153. *Holzgeist* (Methylalkohol). Durch den Umschwung, welchen die Anilinfarbenfabrication in den letzten Jahren erlitten hat, ist der Holzgeist ein wichtiger Körper für die Farbenindustrie geworden und bildet gegenwärtig eines der werthvollsten Producte der Holzdestillation.

Der Holzgeist des Handels, selbst der höchstrectificirte, ist ein Gemenge von verschiedenen, zum Theil noch nicht untersuchten Körpern, in oft wechselndem Verhältnisse (Methylalkohol, Methylacetat, Aceton, Allylalkohol etc.), und ist der Methylalkohol nicht einmal immer der Hauptbestandtheil dieses Gemenges.

Die bisher gebräuchlichen Prüfungsmethoden, Siedepunkt, spec. Gewicht, Verhalten gegen Schwefelsäure, Natronlauge, Kochsalzlösung, Wasser u. s. w. geben über den Gehalt an wirklichem Methylalkohol fast gar keinen Anhalt. Da die Kenntniss des Gehaltes eines Holzgeistes an Methylalkohol von grosser Bedeutung für die Farbenfabrication ist, so sei hier ein Verfahren, welches die Menge dieses Körpers zu bestimmen erlaubt, angeführt. Es ist dasselbe von *G. Krell* angegeben worden und gründet sich auf die Umsetzung des Methylalkohols in Iodmethyl.

Er verfährt dabei in folgender Weise. In ein Glaskölbchen von ca. 100 Grm. Inhalt giebt man 30 Grm. trockenes Phosphoriodid (PI_2) und verschliesst mit einem doppeltdurchbohrten Propfen (am besten von Glas), dessen eine Bohrung ein kleines, 5 C.C. fassendes Tropfgefäss, die andere Bohrung ein in etwas stumpfem Winkel gebogenes Rohr enthält. Das letztere dient, mit einer guten Kühlvorrichtung umgeben, als Rückflusskühler und später bei geringer Neigung zugleich als Abflusskühler. In das Tropfgefäss bringt man genau 5 C.C. des zu untersuchenden Holzgeistes von der Temperatur von 15° C. und lässt denselben tropfenweise (in der Minute etwa 10 Tropfen) auf das Phosphoriodid fliessen. Wenn aller Holzgeist eingetropft ist, erwärmt man das Kölbchen 5 Minuten lang mit kochendem Wasser, während welcher Zeit der Kühler als Rückflusskühler wirkt. Dann giebt man dem Apparate einige Neigung, genügend, um das Destillat ausfliessen zu lassen, und destillirt aus dem Wasserbade ab, so lange noch etwas übergeht. Gegen das Ende der Reaction muss sich das ganze Kölbchen in kochendem Wasser befinden.

Das Destillat wird in einer gläsernen Vorlage aufgefangen, welche am geeignetsten aus einer graduirten, unten verjüngten und zugeschmolzenen Glasröhre besteht, so dass der verjüngte Theil eine recht genaue Theilung zulässt. Die ganze Vorlage fasst 25 C. C. und wird, nachdem die Destillation beendet ist, bis zur Marke von 25 C.C. mit Wasser gefüllt und zwar so, dass das Kühlrohr mit einem Theile dieses Wassers nachgespült wird. Sollten sich in dem Kühlrohre durchsichtige Krystalle von Iodphosphonium angesetzt haben, so muss man sehr langsam tropfenweise das Wasser zum Ausspülen des Rohres zusetzen.

Das in der Vorlage gesammelte Iodmethyl wird mit dem Wasser geschüttelt und dann die Quantität desselben bei 15° abgelesen.

Nach *Grodzki* und *Krämer* wird die *Krell*'sche Methode zuverlässiger, wenn man nicht allein Iodphosphor, sondern gleichzeitig Iodwasserstoffsäure, in der etwas Iod gelöst ist, anwendet; dieselben verwenden nur 15 Grm. Iodphosphor und fügen nach dem Zusatze des Methylalkohols 5 C. C. einer Lösung von 1 Th. Iod in 1 Th. Iodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht zu, digeriren kurze Zeit am aufsteigenden Kühler und destilliren wie vorhin angegeben ab.

Wie *Krell* nachgewiesen hat, giebt Aceton unter obigen Bedingungen keinen dem Iodmethyl ähnlichen Körper, dagegen liefert Essigsäuremethyläther Iodmethyl in dem Maasse, als er Methyl enthält. Wenn man aber bedenkt, dass bei der Anwendung des Holzgeistes zur Methylirung des Anilins der Essigsäuremethyläther entsprechend dem Gehalte an Methyl ebenfalls zur Methylirung beiträgt, so kann in den meisten Fällen der Praxis diese Fehlerquelle unberücksichtigt bleiben.

Nach *Krömer* und *Grodzki* ist das Methylacetal ebenfalls ein Bestandtheil des rohen Holzgeistes und hat fast denselben Siedepunkt wie dieser. Dasselbe gab nach der Iodprobe 5,3 C.C. Iodmethyl, was bei der Prüfung des Methylalkohols wohl zu berücksichtigen ist, wenn es sich um die Bestimmung des wirklichen Gehaltes der Flüssigkeit an Methylalkohol handelt. Enthielte der Holzgeist z. B. 10 % Methylacetal und 90 % Methylalkohol, so würde derselbe unter Berücksichtigung der Zahlen 7,2 für Methylalkohol und 5,3 für das Methylacetal $\frac{5,3 \cdot 10 + 7,2 \,.\, 90}{100} = 6,91$ C.C. Iodmethyl geben, und dadurch der Methylalkoholgehalt zu $\frac{100 \cdot 6,91}{7,2} = 96\,\%$ gefunden werden.

Krell erhielt aus 5 C.C. chemisch reinem Methylalkohol (aus Benzoësäuremethyläther dargestellt) 7,19 C.C. Iodmethyl (Theorie 7,8 C.C.). *Krämer* und *Grodski* erhielten aus vollständig wasserfreiem Alkohol 7,45 C.C. Iodmethyl.

Wenn somit auch nicht absolut genaue Zahlen zu erhalten sind, so bietet diese Methode namentlich für vergleichende Bestimmung doch genügend scharfe Resultate.

Sind zahlreiche Bestimmungen auszuführen, so benutzt man zweckmässig die von *Grodzki* und *Krämer* vorgeschlagene Modification dieses Verfahrens, wobei die Ueberführung in Iodmethyl durch gasförmige Iodwasserstoffsäure ausgeführt wird. Zu dem Ende wird das Iodwasserstoffgas dem Alkohol in langsamem Strome zugeführt und die Operation unerbrochen, sobald Iodmethyl von dem Iodwasserstoffgase mitgerissen wird. tDas Iodwasserstoffgas wird bereitet, indem man auf amorphen Phosphor, welcher sich in einer tubulirten Retorte befindet, mit Hülfe eines Tropftrichters eine Lösung von 2 Theilen Iod in 1 Th. Iodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht tropfen lässt. Am besten wählt man die Verhältnisse so, dass Iod und Phosphor nach der Formel PI_3 auf einander wirken.

und unterstützt, wenn die Entwickelung der Iodwasserstoffsäure nachlässt, die Reaction durch gelindes Erwärmen, jedoch nicht zu früh, indem in diesem Falle eine nicht unbedeutende Sublimation von Iodphosphonium stattfindet.

Enthält ein Holzgeist, was wohl sehr selten vorkommt, Aethylalkohol, so werden die Resultate nach obiger Methode ungenau, da das Iodäthyl, welches sich bildet, mit dem Iodmethyl als solches gemessen wird. Man kann sich von der Anwesenheit des Aethylalkohols nach *Berthelot* dadurch überzeugen, dass man den fraglichen Holzgeist mit seinem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Methylalkohol liefert Methyläther, welcher von Wasser oder von concentrirter Schwefelsäure complet absorbirt wird, während der gewöhnliche Alkohol Aethylen liefert, welches in Wasser und concentrirter Schwefelsäure beinahe unlöslich ist (von letzterer wird es gelöst, wenn es sehr lange damit in Contact ist). Man lässt das Aethylen durch Brom absorbiren und kann in dieser Weise bei sorgfältigem Arbeiten 1—2% Aethylalkohol im Holzgeist erkennen.

XXX. Capitel.

Zucker, Honig, Glycerin.

---

§ 154. Als technisch in Frage kommende Zuckergattungen sind zu nennen die krystallisirbaren: der Rohrzucker, der Krümelzucker (Traubenzucker, Stärkezucker) und der Milchzucker; sodann der als gewöhnlicher Begleiter der beiden ersteren auftretende nicht krystallisirbare: Fruchtzucker (Glucose). Invertzucker heisst man ein Gemenge gleicher Theile Trauben- und Fruchtzucker. Unter denselben ist der verbreitetste, der mannichfachsten Anwendung fähige, geschätzteste, der aus dem Zuckerrohre, der Runkelrübe und seltener aus Maisstengeln oder Ahornsaft gewonnene feste Rohrzucker. Diese Zuckerarten, obschon von verschiedener Abstammung, sind sich so ähnlich, dass sie selten zur Frage Anlass geben, welches die Pflanze sei, woraus sie hergestellt wurden. Dagegen kommt häufiger vor, dass es wichtig wird zu wissen, ob gewisse, Rohrzucker enthaltende, noch rohe oder unfertige Producte nicht mit gewissen, der Classe des Krümelzuckers angehörigen Fabricaten vermengt seien; und eben so oft erhebt sich die Frage, ob die krümelzuckerhaltigen Handelsartikel Honig und Trauben-

zucker nicht mit Stärkezucker, ob endlich die Rohrzuckersyrupe nicht mit Stärkesyrup versetzt seien. Das heisst so viel, dass die bei den verschiedenen zuckerhaltigen Producten vorkommenden Verfälschungen sich im Unterschieben anderer wohlfeilerer Zuckerarten bewegen. Mit dem Bedürfniss Mittel zu haben, durch welche die Nachweisung und Bestimmung der Bestandtheile solcher absichtlicher Mischungen ermöglicht ist, ist aber die Reihe der Aufgaben, welche dem Chemiker über Untersuchug zuckerhaltiger Producte zufallen, nicht geschlossen. Häufig handelt es sich um Bestimmung des Zuckergehaltes in Pflanzen oder Pflanzensäften, oder um die Bestimmung des fabricationsmässig gewinnbaren krystallisirten Zuckers aus diesen Säften oder Halbfabricaten, endlich um Nachweisung zufälliger Beimengungen in Rohzuckersorten, die von unvollkommener Abscheidung, oder infolge von Verderbniss sich darin finden können.

§ 155. Wir wenden uns zuerst zu den Mitteln zur Bestimmung des Zuckergehaltes. Es kann sich um die Ermittelung der Zuckermenge in frischen Pflanzensäften (Runkelrübensaft), oder in Pflanzentheilen aus welchen Zucker gewonnen werden soll, oder in Extracten, oder in gegohrenen Getränken u. s. w. handeln.

Die Hülfsmittel, welche zu diesem Behufe vorhanden sind, zerfallen in physikalische und chemische.

I. Das specifische Gewicht wurde zur Zuckerbestimmung in zwei ganz verschiedenen Fällen angewendet:

a) um in Runkelrüben den Zuckergehalt zu bestimmen, ähnlich wie man (siehe Cap. XXXI) den Stärkemehlgehalt der Kartoffeln durch Ermittelung der Eigenschwere der Knollen bestimmt.

Dieser von *Vilmorin* herrührende Vorschlag beruht aber auf unrichtigen Voraussetzungen und die Resultate sind unbrauchbar. Zuerst sind die Schwankungen zwischen den einzelnen Wurzeln des nämlichen Feldes und zwischen den einzelnen Partien einer und derselben Wurzel so gross (die untere Hälfte spec. schwerer als die obere), dass auch Durchschnittszahlen zu grossen Schwankungen unterliegen. Hauptsächlich aber sind der Einfluss der in beträchtlicher Menge vorwaltenden Zellsubstanz, und die Thatsache, dass der Saft ausser Zucker viele andere Bestandtheile enthält, Gründe genug, um die Proportionalität des spec. Gewichtes und des Zuckergehaltes unsicher zu machen.

b) In Zuckersäften den Zuckergehalt mittelst des spec. Gewichtes zu bestimmen, geht überall da an, wo nicht neben dem Zucker noch zu viele andere auf die Dichtigkeit der Lösung Einfluss übende Bestandtheile vorhanden sind.

Für abgepressten Runkelrübensaft z. B. reicht es nicht aus; es hat sich gezeigt, dass salzreiche Säfte bei geringerem Zuckergehalte als andere doch ein höheres spec. Gewicht haben können als letztere. Das Saccharimeter zeigt im Safte guter Rüben 14 % an, was freilich nicht Alles Zucker

ist. Das Instrument kann nur zu annähernden Bestimmungen dienen und wird in diesem Sinne häufig gebraucht. Ueber die den spec. Gewichten der Lösungen entsprechenden Zuckergehalte vergleiche man die unten folgende Tabelle.

Dagegen kann das Mittel der spec. Gewichtsbestimmung in dem Sinne, wie es in der saccharimetrischen Probe für die Bieruntersuchung modificirt ist, ganz gute Dienste leisten. Dies geschieht in der Weise, dass das spec. Gewicht des rohen Saftes bestimmt wird, dass man ihn dann vollständig vergähren lässt und das spec. Gewicht der vergohrenen Flüssigkeit, und endlich dasjenige der von Weingeist durch Kochen befreiten und wieder auf das ursprüngliche Gewicht mit Wasser verdünnten Lösung bestimmt. Aus diesen Elementen lässt sich der Zuckergehalt ganz in derselben Weise berechnen, wie in der saccharimetrischen Bierprobe Cap. XXVII. angegeben ist.

c) In Zuckerlösungen, d. h. Mischungen von Zucker und Wasser, ist das Verhältniss der Dichte zum Zuckergehalte von mehreren Experimentatoren mit genau übereinstimmenden Resultaten studirt worden. *Balling*, *Brix* und *Gerlach* entwarfen Tabellen, die fast nicht von einander abweichen.

Die *Brix*'sche ist folgende.

Zuckergehalt in Gewichtsproc.	Spec. Gew. bei 17,5° C.	Zuckergehalt in Gewichtsproc.	Spec. Gew. bei 17,5° C.
0	1,0000	23	1,0969
1	1,0039	24	1,1015
2	1,0078	25	1,1061
3	1,0117	26	1,1107
4	1,0157	27	1,1154
5	1,0197	28	1,1201
6	1,0237	29	1,1249
7	1,0278	30	1,1297
8	1,0319	31	1,1345
9	1,0360	32	1,1393
10	1,0401	33	1,1442
11	1,0443	34	1,1491
12	1,0485	35	1,1541
13	1,0528	36	1,1591
14	1,0570	37	1,1641
15	1,0613	38	1,1692
16	1,0657	39	1,1743
17	1,0700	40	1,1794
18	1,0744	41	1,1846
19	1,0787	42	1,1898
20	1,0833	43	1,1950
21	1,0878	44	1,2003
22	1,0923	45	1,2056

Zuckergehalt in Gewichtsproc.	Spec. Gew. bei 17,5° C.	Zuckergehalt in Gewichtsproc.	Spec. Gew. bei 17,5° C.
46	1,2110	61	1,2958
47	1,2164	62	1,3018
48	1,2218	63	1,3078
49	1,2273	64	1,3138
50	1,2328	65	1,3199
51	1,2383	66	1,3260
52	1,2439	67	1,3322
53	1,2494	68	1,3384
54	1,2552	69	1,3446
55	1,2609	70	1,3509
56	1,2666	71	1,3572
57	1,2724	72	1,3636
58	1,2782	73	1,3700
59	1,2840	74	1,3764
60	1,2899	75	1,3829

Welches der Temperatureinfluss auf die Dichtigkeit der Zuckerlösungen sei, geht aus folgender Tabelle von *Gerlach* hervor.

Temperatur-Grade	Nach Celsius		Nach Réaumur	
	Specifisches Gewicht	Zu- und Abnahme des specif. Gew. gegen 1,100 bei 17,5° C.	Specifisches Gewicht	Zu- und Abnahme des spec. Gew. gegen 1,100 bei 14° R.
8	—	—	1,10208	0,00208
8,5	—	—	1,10192	0,00192
9	—	—	1,10176	0,00176
9,5	—	—	1,10160	0,00160
10	1,10206	0,00206	1,10143	0,00143
10,5	1,10194	0,00194	1,10127	0,00127
11	1,10182	0,00182	1,10110	0,00110
11,5	1,10169	0,00169	1,10093	0,00093
12	1,10156	0,00156	1,10076	0,00076
12,5	1,10143	0,00143	1,10057	0,00057
13	1,10130	0,00130	1,10038	0,00038
13,5	1,10117	0,00117	1,10019	0,00019
14	1,10103	0,00103	1,10000	0,00000
14,5	1,10090	0,00090	1,09981	0,00019
15	1,10076	0,00076	1,09962	0,00038
15,5	1,10062	0,00062	1,09942	0,00058
16	1,10048	0,00048	1,09922	0,00078
16,5	1,10033	0,00033	1,09901	0,00099
17	1,10017	0,00017	1,09880	0,00120
17,5	1,10000	0,00000	1,09859	0,00141
18	1,09985	0,00015	1,09837	0,00163
18,5	1,09970	0,00030	1,09818	0,00182
19	1,09954	0,00046	1,09788	0,00212
19,5	1,09938	0,00062	1,09768	0,00232
20	1,09922	0,00078	1,09748	0,00252
20,5	1,09906	0,00094	1,09725	0,00275

Temperatur-Grade	Nach Celsius		Nach Réaumur	
	Specifisches Gewicht	Zu- und Abnahme des specif. Gew. gegen 1,100 bei 17,5° C.	Specifisches Gewicht	Zu- und Abnahme des specif. Gew. gegen 1,100 bei 14° C.
21	1,09890	0,00110	1,09702	0,00298
21,5	1,09872	0,00127	1,09679	0,00321
22	1,09855	0,00145	1,09656	0,00344
22,5	1,09837	0,00163	1,09632	0,00368
23	1,09820	0,00180	1,09600	0,00392
23,5	1,09802	0,00198	1,09584	0,00416
24	1,09784	0,00216	1,09560	0,00440
24,5	1,09766	0,00234		
25	1,09748	0,00252		
25,5	1,09730	0,00270		
26	1,09712	0,00288		
26,5	1,09694	0,00306		
27	1,09675	0,00325		
27,5	1,09656	0,00346		

Es finden nach *Graham*, *Hoffmann* und *Redwood* folgende Dichtigkeitsunterschiede bei Lösungen von gleichem Gehalte statt.

Procente an Zucker	Dichte der Lösung von Rohrzucker	Dichte der Lösung von Stärkezucker
2	1,0080	1,0072
5	1,0201	1,0200
7	1,0281	1,0275
10	1,0405	1,0406
12	1,0487	1,0480
15	1,0616	1,0616
17	1,0704	1,0693
20	1,0838	1,0831
22	1,0929	1,0909
25	1,1068	1,1021

II. Das Verhalten der Zuckerlösungen gegen einen polarisirten Lichtstrahl.

Die physikalischen Lehrsätze von der Hervorbringung und den Eigenschaften des polarisirten Lichtes müssen als bekannt vorausgesetzt werden.

Eine ganze Reihe von Apparaten sind von Physikern erdacht und construirt worden, um die Erscheinungen der Polarisation des Lichtes deutlich zu machen. Zu unserem Zwecke sind diejenigen die geeigneteren, in welchen das Licht durch ein »*Nicol*'sches Prisma« und nicht durch Spiegel oder Turmalinplatten polarisirt wird. Es sind solche Apparate von *Soleil*, *Ventzke*, *Mitscherlich* und Anderen construirt worden. Der Apparat von *Mitscherlich* ist in Fig. 101 (S. 757) abgebildet.

A stellt einen hohlen, metallenen Fuss vor, worin sich ein runder

Stab auf- und abbewegen und durch die Schraube *L* feststellen lässt, der eine horizontale Holzschiene *B* trägt. An dieser sind zunächst angebracht vorn und hinten zwei *Nicol*'sche Prismen; an der hinteren Seite *G*, welches man den Polarisator nennt, an der vorderen *H*, welches Analysator heisst. Auf der Vorderseite befindet sich ferner der Holzring *O* und der darauf befestigte, aus Messing gemachte Kreis, der in Grade eingetheilt ist. Der Grad 0 liegt an der obersten Stelle, nach rechts und links geht die Nummerirung bis zum tiefstliegenden Grade 180. *J* ist ein Zeiger und *K* ein Hebel rechtwinkelig dazu gestellt, und beide fest an dem Gehäuse des Analysatorprisma *H* angebracht, so dass das Ganze in der kreisrunden Oeffnung des Ringes *O* sich drehen kann. Der Polarisator *G* sitzt in einem verticalen Lager, *Q* ist darin durch den Schieber *N* gehalten und kann in diesem Lager um seine Axe gedreht, aber auch in jeder

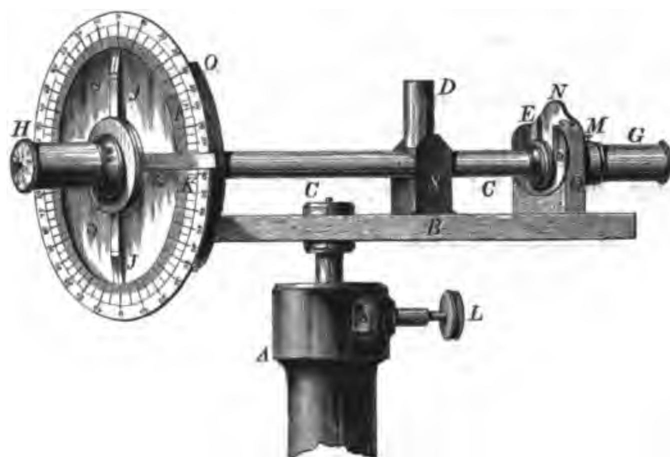


Fig. 101.

beliebigen Lage durch die Schraube *M* festgehalten werden. Zwischen den beiden *Nicol*'schen Prismen befindet sich die Röhre *CC* von Glas in einer Messingröhre eingeschlossen, oder von Messing, innen gut gefirnisst und an beiden Enden mit Glasplatten dicht verschlossen, sowie mit *D*, einem kurzen, aufrechten Füllrohre versehen. Diese Röhre *CC* ruht in einem eigenen Lager *S*. Sie hat eine Länge, die 200 mm Entfernung von einer Innenwand einer Glasplatte bis zur anderen entspricht. Die beiden Glasplatten des Rohres *CC* liegen leicht an den Gehäusen von *H* und *G* an. Man stellt einige Zolle von *G* eine Gas- oder Oellampe auf, stellt das Prisma *H* so, dass der Zeiger *J* auf 0^0 deutet, was mittelst des Hebels *K* leicht zu bewerkstelligen ist, blickt bei *H* durch die beiden Prismen nach der Lampenflamme, stellt dann *G* durch die Drehung in *Q* so, dass das Gesichtsfeld möglichst dunkel ist und der dunkelste verticale

Streifen genau durch die Mitte der Scheibe geht, schraubt *G* in dieser Lage mittelst *M* fest und schreitet nun zur Füllung von *CC* mit Zuckersaft und zur polarimetrischen Beobachtung.

Wird Zuckerlösung eingefüllt, was mit Vorsicht geschehen muss, dass keine Luftblasen darin bleiben, und das Rohr an seine Stelle gebracht, so erscheint der Kreis heller und gefärbt. Dreht man den Nonius und das Ocularprisma von 0^0 gegen 90^0 nach rechts, so erscheinen in folgender Ordnung Farben: zuerst Gelb, dann Grün, Blau, Violett und endlich Roth. Die grösste Dunkelheit erscheint bei Violett. Es erscheint ein Moment, in welchem die eine Hälfte des Kreises violett, die andere blau zu sehen ist. Man hält, wenn dies eingetreten ist, mit der Drehung des Nonius inne und liest den Grad und die Minuten am Gradbogen ab.

Die Grösse des Drehungswinkels ist proportional der Dicke der Flüssigkeitsschichte und der Concentration derselben oder der Anzahl Gramme Zucker in 1 Liter Lösung. Letzteres trifft nicht ganz zu, indem mit der zunehmenden Concentration der Zuckerlösungen das specifische Drehungsvermögen derselben um ein Geringes abnimmt. Die dadurch bedingten Ungenauigkeiten sind jedoch so gering, dass sie bei praktischem Gebrauche vernachlässigt werden können und nur dann zu berücksichtigen sind, wenn es sich um ganz genaue Bestimmungen handelt.

Durch Versuche ist genau ermittelt, dass 30 Grm. ganz reinen, krystallisirten Rohrzuckers, in so viel destillirtem Wasser gelöst, dass die Flüssigkeit 100 C.C. beträgt und bei der genannten Dicke der Schicht von 200 mm, einen Drehungswinkel von 40^0 nach rechts erfordern, um die eine Hälfte des Kreises violett, die andere blau erscheinend zu machen. 1 Grm. Zucker in 100 C.C. Lösung bewirkt sonach eine Rechtsdrehung am Instrumente von *Mitscherlich* von $\frac{40^0}{30^0} = 1{,}333^0$. Würde beispielsweise ein fraglicher Zucker, in dem genannten Verhältnisse in Wasser gelöst, eine Drehung von 32^0 erfordern, so wäre die Menge reinen Zuckers darin $40 : 32 = 30 : x = 24$, d. h. in einem Volum der Lösung von 100 C.C. wären 24 Grm. reiner Zucker enthalten.

Den Procentgehalt an reinem Rohrzucker dem Gewichte nach findet man durch Bestimmung des specifischen Gewichtes der Lösung. Dies geschieht mit dem sogenannten Tausendgranfläschchen oder dem Pyknometer (siehe Anhang: aräometrische Bestimmungsmethoden), wovon eines dem Apparate beigegeben ist. Man habe z. B. das spec. Gewicht der obigen Lösung von 30 Grm. unreinem Zucker in 100 C.C. Wasser zu 1,10 gefunden, d. h. die 100 C.C. wiegen 110 Grm.

Es sind also in 110 Grm. Lösung 24 Grm. Zucker enthalten, das sind $\frac{24 \cdot 100}{110} = 21{,}8\%$.

Löst man 15 Grm. Zucker zu 100 C.C. auf, oder verdünnt man eine Zuckerlösung bis zu diesem Volumen und bestimmt man alsdann die Drehung, so geben die gefundenen Grade mit 5 multiplicirt den Zuckergehalt der Substanz in Gewichtsprocenten. 15 Grm. reiner Zucker bewirken nach Obigem eine Drehung von 20°, er ist also $5 \cdot 20 = 100$-procentig. Betrüge die Ablenkung nur 18° für 15 Grm. Zucker in 100 C.C. Lösung, so würde derselbe $5 \cdot 18 = 90\%$ reinen Zucker enthalten. Da jeder Grad am *Mitscherlich*'schen Apparate 0,75 Grm. Zucker in 100 C.C. Lösung anzeigt, so zeigen 18° Ablenkung $18 \cdot 0{,}75 = 13{,}5$ Grm. reinen Zucker an, welche in 15 Grm. des zu untersuchenden Zuckers enthalten sind. Dieses macht aber 90 % aus; $15 : 100 = 13{,}5 : x$; $x = 90$.

Zu bemerken ist, dass es unzweckmässig ist, Lösungen von grösserer Concentration als 30 % der polarimetrischen Untersuchung zu unterwerfen.

Bei zuckerhaltigen Fruchtsäften oder Zuckerlösungen, wie sie in Praxis vorkommen, ist der Einfluss der übrigen gelösten Stoffe nicht zu übersehen, und es ist ein erstes Erforderniss, dass sie als ganz klare Lösungen angewandt werden. Das letztere lässt sich fast immer durch Schütteln mit einer gemessenen Menge Bleiessig von bestimmter Concentration bewirken. Man stellt dieselbe nach *Landolt* dar durch so langes Digeriren von 3 Gewichtstheilen Bleizucker, 1 Gewichtstheile fein geriebener Bleiglätte und 10 Gewichtstheilen Wasser, bis Alles, mit Ausnahme eines geringen weissen Rückstandes, gelöst ist. Die filtrirte Lösung soll dann ein spec. Gewicht von 1,23 bis 1,24 zeigen.

Um z. B. Rübensaft zu untersuchen, wird die Rübe auf einem Reibeisen zerrieben, der Brei auf ein Stückchen Flanell gebracht, abgedrückt und von dem Safte in einem Messcylinder oder einer Messflasche 100 C. C. abgemessen. Man setzt diesem Volumen Saft so lange Bleizuckerlösung zu, als sich noch ein Niederschlag bildet, füllt bis zur Marke (110 C. C.) Wasser nach, so dass also im Ganzen 10 C. C. Bleilösung und Wasser zugesetzt sind, schüttelt tüchtig um, lässt dann ca. 10 Minuten stehen und filtrirt durch ein trockenes Filter. Der am Polarisationsinstrumente gefundene Drehungswinkel bedarf aber einer Correction, welche darin besteht, dass man denselben um $^1/_{10}$ vergrössert, weil der Saft um $^1/_{10}$ verdünnt wurde.

Man habe z. B. den Winkel = 18° gefunden, so ist $100 : 110 = 18 : x = 19{,}8°$ der dem Zuckersafte eigentlich zukommende Drehungswinkel, »der corrigirte Grad«.

Um Rechnungen zu ersparen, ist nachfolgende Tabelle von *Frese* entworfen, welche in Rübensäften zwischen den vorkommenden Grenzen

ihres Gehaltes die direct abgelesenen Grade und die (wegen Bleiessigzusatz) corrigirten neben den correspondirenden Volumprocenten (Gramme Zucker in 100 C. C. Lösung) und den Gewichtsprocenten enthält.

Abgelesene Grade	Corrigirte Grade	Volumen-procente Zucker	Specif. Gewicht der Lösung	Gewichts-procente Zucker
8	8,8	6,6	1,0255	6,44
8,25	9,07	6,8	0263	6,63
8,50	9,35	7,01	0271	6,83
8,75	9,62	7,22	0279	7,02
9	9,90	7,43	0287	7,22
9,25	10,17	7,63	0295	7,41
9,50	10,45	7,84	0303	7,61
9,75	10,72	8,04	0311	7,80
10	11,00	8,25	0319	7,99
10,25	11,27	8,45	0326	8,18
10,50	11,55	8,66	0335	8,38
10,75	11,82	8,87	0343	8,58
11	12,10	9,08	0351	8,77
11,25	12,37	9,28	0358	8,96
11,50	12,65	9,49	0366	9,15
11,75	12,92	9,69	0374	9,34
12	13,20	9,90	0382	9,54
12,25	13,47	10,10	0390	9,72
12,50	13,75	10,31	0398	9,92
12,75	14,02	10,52	0406	10,11
13	14,30	10,73	0414	10,30
13,25	14,57	10,93	0422	10,49
13,50	14,85	11,14	0431	10,68
13,75	15,12	11,34	0438	10,86
14	15,40	11,55	0445	11,06
14,25	15,67	11,75	0453	11,24
14,50	15,95	11,96	0461	11,43
14,75	16,22	12,17	0469	11,62
15	16,50	12,38	0477	11,82
15,25	16,77	12,58	0485	11,99
15,50	17,05	12,79	0493	12,19
15,75	17,32	12,99	0501	12,37
16	17,60	13,20	0509	12,56
16,25	17,87	13,40	0517	12,74
16,50	18,15	13,61	0524	12,93
16,75	18,42	13,82	0533	13,12
17	18,70	14,03	0541	13,31
17,25	18,97	14,23	0548	13,49
17,50	19,25	14,44	0556	13,68
17,75	19,52	14,64	0564	13,86
18	19,80	14,85	0572	14,04
18,25	20,07	15,05	0580	14,23
18,50	20,35	15,26	0588	14,41
18,75	20,62	15,47	0596	14,60
19	20,90	15,68	0604	14,79
19,25	21,17	15,88	0611	14,97
19,50	21,45	16,09	0619	15,15
19,75	21,72	16,29	0627	15,33
20	22,00	16,50	0635	15,51
20,25	22,27	16,70	0643	15,69
20,50	22,55	16,91	0651	15,88

Abgelesene Grade	Corrigirte Grade	Volumen-procente Zucker	Specif. Gewicht der Lösung	Gewichts-procente Zucker
20,75	22,82	17,12	1,0660	16,06
21	23,10	17,33	0667	16,24
21,25	23,37	17,53	0674	16,42
21,50	23,65	17,74	0682	16,61
21,75	23,92	17,94	0690	16,78
22	24,20	18,15	0698	16,97
22,25	24,47	18,35	0706	17,14
22,50	24,75	18,56	0714	17,32
22,75	25,02	18,77	0722	17,51
23	25,30	18,98	0729	17,69
23,25	25,57	19,18	0738	17,86
23,50	25,85	19,39	0746	18,04
23,75	26,12	19,59	1,0753	18,22

Die Klärung des Zuckersaftes gelingt nicht immer, besonders Rohrzuckerarten geben trotz aller Vorsicht beim Operiren oft opalisirende Filtrate. Durch Zusatz von ein paar Decigrammen festen, kohlensauren Ammoniaks kann in solchen Fällen bisweilen geholfen werden, indem dasselbe eine stark flockige und massige Fällung hervorruft. In gleicher Weise wirkt auch Alaunlösung. Beide Mittel sind aber nicht zuverlässig. Giebt man nach *C. Scheibler* der Zuckerlösung vor dem Fällen mit Bleiessig einige Tropfen Gerbsäurelösung zu, von deren optischer Unwirksamkeit man sich vorher überzeugen muss, so erhält man einen grossflockigen, leicht filtrirbaren Niederschlag, der die Flüssigkeit vollkommen klärt. Auch hat *C. Scheibler* Zusatz von Thonerdehydratpaste (3—5 C.C. auf 50 C.C. Zuckerlösung von 13 Grm. Gehalt) zum Klären sehr bewährt gefunden. Der durch das Klärmittel in der Zuckerlösung entstehende Niederschlag bedingt einen Fehler, insofern die wirkliche Menge Flüssigkeit, welche der Polarisation unterworfen wird, nicht 100 C.C., sondern entsprechend weniger beträgt, wodurch ein etwas zu hoher Zuckergehalt gefunden werden muss. Für Rübensäfte beträgt dieses nach *C. Scheibler* 0,15%; für Füllmasse, zweites und drittes Product nach *Pellet* 0,25% und für Melasse 0,63%. Da jedoch die Menge der Niederschläge für gleichartige zuckerhaltige Flüssigkeiten sehr verschieden sein kann, so hat man bis jetzt diesen Fehler nicht weiter in Rechnung gebracht.

Dass die Berücksichtigung anderer, in einem Fruchtsafte enthaltener, optisch wirksamer Substanzen nicht vernachlässigt werden darf, wird aus Folgendem klar werden.

1) Der Fruchtzucker hat ein ziemlich starkes Drehungsvermögen nach links. (Wie man sich überzeugen kann, ob diese Zuckerart in einem Safte vorkomme, findet sich unten sub V. angegeben.)

Ein gewisser Gehalt eines Saftes an Fruchtzucker würde also die optische Bestimmung des Zuckers ganz unsicher machen, wenn nicht Hülfsmittel vorhanden wären, um die Grösse des Einflusses des Frucht-

zuckers zu erkennen. Dies beruht in der Möglichkeit der Umwandlung des Rohrzuckers in Fruchtzucker, oder wenigstens in einen linksdrehenden Zucker durch Erwärmen mit einer Säure. Man erreicht die vollständige Umwandlung (Inversion), wenn man dem Safte $^1/_{10}$ seines Volums farbloser concentrirter Salzsäure zusetzt und 10 Minuten lang auf 68 bis 70° C. durch Eintauchen der Mischung in heisses Wasser erwärmt.

Begreiflich ist es nöthig, dass man das Lichtdrehungsvermögen des Fruchtzuckers kenne.

Eine reine Rohrzuckerlösung von 1 Grm. in 100 C.C. Lösung bewirkt (im obigen Rohre von 200 C. C. Länge) eine Rechtsdrehung von $\frac{40^0}{30^0} = 1{,}333^0$. Wird der Rohrzucker aber in Fruchtzucker verwandelt, so hat man nach *Pohl* eine Drehung nach links von 0,461°. Es wird aber aus 1 Aeq. Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 1 Aeq. Fruchtzucker ($C_{12}H_{24}O_{12}$), was einer Gewichtsvermehrung durch Wasseraufnahme von 100 : 105,26 entspricht. Aus dem in unserem Beispiele angenommenen 1 Grm. Rohrzucker ist also 1,0526 Grm. Fruchtzucker geworden. Daher ist der Einfluss von 1 Grm. Fruchtzucker nach diesem Autor

$$= 105{,}26 : -0{,}461^0 = 100 : x;\quad x = -0{,}438^0.$$

Leider stimmen andere Untersuchungen hiermit nur annähernd überein. Nach *Gentele* betrüge diese Zahl —0,448, nach *Michaelis* —0,504, nach *Clerget* —0,455, so dass immer Unbestimmtheit in der Ermittelung der vorhandenen Fruchtzuckermenge bleiben wird. Die allgemeine Regel seiner Bestimmung wird folgende sein.

Wenn die Rechtsdrehung eines rohrzuckerhaltigen Saftes $= D$ ist, welche vom Rohrzuckergehalte, vielleicht aber auch von anderen Substanzen herrührt, und wenn die Wirkung, die ein Procent reinen Rohrzuckers bewirkt $= \alpha$ und der Procentgehalt an reinem Rohrzucker $= R$ ist, so wird bei einer Lösung, in welcher nichts als Rohrzucker vorhanden ist, $D = \alpha \cdot R$ sein.

Ist aber eine Substanz Q vorhanden, von der jedes Procent in der Lösung die Drehung β hervorbringt, so ist, wenn sie rechts dreht, das Gesammtdrehungsvermögen

$$D = \alpha \cdot R + \beta \cdot Q,$$

und wenn sie links dreht $D = \alpha \cdot R - \beta \cdot Q$.

Das Drehungsvermögen eines Procent Rohrzucker nach seiner Umwandlung in Fruchtzucker sei aber $-\alpha'$. Dann ist die Drehung, die nach der Umwandlung des Rohrzuckers in Fruchtzucker stattgefunden hat,

$$D' = -\alpha' \cdot R.$$

Wird D' von D abgezogen, so ist

$$D - D' = \alpha \cdot R + \alpha' \cdot R$$
$$D - D' = (\alpha + \alpha') R$$
$$R = \frac{D - D'}{\alpha + \alpha'}.$$

Unter der Voraussetzung, dass durch die Mittel, die zur Umwandlung des Rohrzuckers in Fruchtzucker angewandt werden, keine Aenderung im Drehungsvermögen der beigemengten Substanz Q stattfand, fällt ihr Einfluss bei der Subtraction von D und D' völlig aus und der Werth von R ist der in der letzten Gleichung angegebene.

Es sei z. B. $D = 6,665$ und $D' = -2,305$ (links also) gefunden.

Dann ist $D - D' = 8,970$.

Nach *Pohl* ist $\alpha = 1,333^0$ und $\alpha' = -0,461^0$ (links).

Führen wir diesen Werth in die Gleichung ein, so haben wir

$$R = \frac{6,665 + 2,305}{1,333 + 0,461} = \frac{8,970}{1,794} = 5\,\%$$

Rohrzucker. (Es versteht sich von selbst, dass das Resultat sich ändert, wenn man einen andern der oben angegebenen Werthe für α' einführt.)

Wäre die Frage die: wie viel Procent Fruchtzucker nach der Verwandlung in Lösung sind, so müsste die Zahl 5 (der nach *Pohl* gefundene Procentgehalt mit $\frac{1,0526}{1,0000}$ vermehrt werden, und man erhielt 5,2630 % Fruchtzucker.

Es muss auch hier nach dem Versetzen der Zuckerlösung mit Säure eine Correctur vorgenommen werden, da $^1/_{10}$ Volum der Lösung Säure ist. Diese geschieht ganz wie oben für den Fall angegeben ist, dass man $^1/_{10}$ Volumen Bleiessig zusetzte, indem man den abgelesenen Winket mit $\frac{110}{100}$ vermehrt.

Ferner muss hervorgehoben werden, dass die polarisirende Eigenschaft einer Zuckerlösung sich mit der Temperatur ändert, deshalb ist nothwendig, dass man durch Eintauchen in kaltes oder warmes Wasser die zu untersuchenden Lösungen auf die gleiche Temperatur von etwa 17,5° C. bringe, ehe man sie in den Polarisationsapparat nimmt. Zur Umrechnung der Gewichtsprocente aus den Volumprocenten, wenn man bei anderen Temperaturen als 14° R. oder 17,5° C. arbeitete, dient die oben S. 755 mitgetheilte Tabelle von *Gerlach*.

Enthält eine Flüssigkeit Rohrzucker und Fruchtzucker zugleich, so wird der Drehungswinkel der Flüssigkeit an und für sich, sodann der Drehungswinkel der mit Salzsäure wie angegeben behandelten Lösung bestimmt. Man erfährt, wie oben angegeben, aus der Zunahme der Linksdrehung die Menge Rohrzucker, welche vorhanden war. Mit Hülfe der Kenntniss des specifischen Gewichtes der Lösung kann dann die Gesammtmenge des Zuckers bestimmt werden.

Kommen in einer Zuckerlösung, wie z. B. Syrup sie darstellt, Rohrzucker, Traubenzucker und Fruchtzucker zugleich vor, so wird man leicht durch Combination der optischen und chemischen Bestimmungsmethoden zur Aufstellung von drei Gleichungen gelangen können, aus

denen sich die Quantität jeder einzelnen Zuckerart berechnen lässt. Nur ist für die optischen Methoden noch zu berücksichtigen, dass, wenn die Lösung allfällig mit Bleiessig geklärt wurde, der letztere auf den Fruchtzucker (Levulose) ändernd einwirkt, indem dessen Drehungsvermögen vermindert, ja selbst umgekehrt wird. In diesem Falle muss nach der Klärung das Blei mit Schwefelsäure ausgefällt werden. Nach *Haugthon-Gill* kann concentrirte Lösung schwefliger Säure ebensogut dienen, sie hat den Vortheil, dass sie noch bleichend auf die Lösung einwirkt, Rohrzucker in der Kälte nicht invertirt und bei der Titration mit *Fehling*'scher Lösung nicht hindert.

2) Das Asparagin kommt im Rübensafte vor. Dasselbe hat an sich eine sehr schwache Drehung nach links; wird es aber auch nur in gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure versetzt, so wird es zu einer stark rechts drehenden Substanz. Es kommt im Rübensafte kein fertig gebildeter Fruchtzucker vor. Man versetzt, um den Einfluss des Asparagin zu finden, nach *Pohl* den mit $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig geklärten Saft nach der Filtration mit $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure, schüttelt und filtrirt nochmals und untersucht ihn möglichst rasch im Polarisationsapparate, dann erwärmt man, kühlt wieder auf 15° C. ab und untersucht nochmals. Auf diese Weise erfährt man die Menge des Asparagins, sowie diejenige des vorhandenen (in Fruchtzucker umgewandelten) Rohrzuckers.

3) Das Dextrin hat ein Drehungsvermögen von + 2,919°, d. h. 1 % desselben bewirkt eine Drehung des polarisirten Strahles von 2,919° nach rechts, bei einer Schichte von 200 mm Länge.

4) Stärkezucker und Milchzucker haben in ganz frischer Lösung ein grösseres Drehungsvermögen als beim längeren Stehen. Ersterer anfänglich von + 0,877°, nach dem Kochen von + 0,5136°, und nach 8stündigem Stehen von 0,4653°. Ihre Bestimmung wird darum auf diesem Wege immer unsicher bleiben.

Der Apparat von *Soleil* wird in französischen Rübenzuckerfabriken und in der Modification, die *Ventzke* daran angebracht hat, auch vielfach in deutschen Geschäften gebraucht. Sein Hauptunterschied von dem *Mitscherlich*'schen Apparate liegt in dem Hinzutreten eines besonderen Bestandtheiles, des sogenannten Compensators. Während man an dem beschriebenen Apparate den Betrag der Drehung unmittelbar auf dem Gradbogen abliest, geschieht dies hier auf folgende Art.

Es muss voraus erinnert werden, dass der Bergkrystall die Eigenthümlichkeit hat, in Platten geschnitten, deren Flächen senkrecht zur Hauptaxe liegen, den polarisirten Lichtstrahl zu drehen, und zwar so, dass einzelne Individuen eine Rechtsdrehung, andere eine Linksdrehung beim Durchgange des Strahles bewirken. Die Drehung ist um so stärker, je dicker die Platte ist.

Fig. 102 (S. 765) stellt ein *Soleil*'sches Instrument dar. Es besteht der die Polarisationserscheinungen vermittelnde Theil des Apparates,

abgesehen von dem Gestelle, das keiner Beschreibung bedarf, der Hauptsache nach wieder aus zwei *Nicol*'schen Prismen, zwischen welchen die mit Zuckersaft gefüllte Röhre zu liegen kommt. Im Theile *b* (links) befindet sich *p*, das polarisirende Prisma und dicht neben demselben *q* eine Quarzplatte, die aus zwei Theilen besteht, die in der verticalen Diagonale dicht und geradlinig aneinander stossen, von welchen ferner der eine

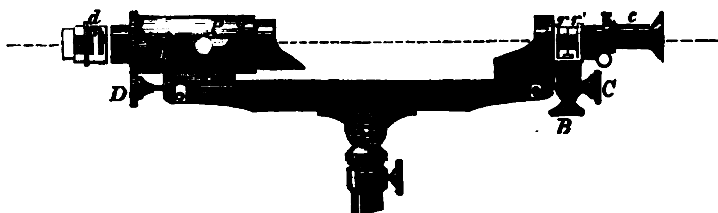


Fig. 102.

einem rechtsdrehenden, der andere einem linksdrehenden Krystalle angehört. Das analysirende Nicolprisma liegt bei *a* (rechts), es liegt dort ferner bei *n* eine Quarzplatte von beliebiger Dicke und Drehung. Zwischen diesen beiden Bestandtheilen des Apparates *a* und *n* befinden sich zwei Quarzplatten *r* und *r'*, jede keilförmig geschliffen und beide von gleichem Drehungsvermögen, das aber der Drehung der Quarzplatte *n* entgegengesetzt ist.

Jede derselben liegt in einem Gehäuse und zwar so, dass sie, sobald sie sich ganz decken, zusammen eine Platte von überall gleicher Dicke darstellen. Die beiden Flächen *ff* (Fig. 103) dieser Platten sind senkrecht zur Hauptaxe des Krystalles geschliffen, während die Flächen *oo* zu denen von *ff* nicht parallel sind, *r* sowohl als *r'* liegen in Fassungen, von welchen die eine mit einer Gradscale, die andere mit einem Nonius verbunden ist. Die beiden Fassungen lassen sich mittelst des Schraubenkopfes *B* (Fig. 103) in horizontaler Richtung aneinander vorbeischieben, entsprechend der Bewegung der beiden Fassungen gleiten Nonius und Scale aneinander vorbei. Durch diese Verschiebung kann gleichsam eine Quarzplatte von grösserer oder geringerer Dicke hervorgebracht werden, wodurch, da die Drehung proportional der Dicke ist, das Drehungsvermögen, das *r* und *r'* zusammen haben, vergrössert und verringert werden kann. Wenn beim Rechtsdrehen des Knopfes *B* Zunahme der Dicke der Summe beider Hälften *r* und *r'* stattfindet, so findet umgekehrt beim Linksdrehen Abnahme statt. Die Einrichtung ist ferner so, dass wenn die Nullpunkte des Vernier und der Scale übereinanderfallen, die Summe der

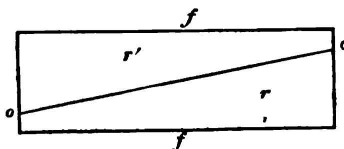


Fig. 103.

Dicke von r und r' gleich ist der Dicke von n, so dass die drehende Wirkung von n durch $r + r'$ gerade aufgehoben wird. Vor a ist noch angebracht c ein *Galiläi*'sches Fernrohr, das je nach dem Bedürfnisse des Auges des Beobachters mehr heraus- oder hereingeschoben werden kann. Steht links von d, dessen Bedeutung, sowie von s und m, noch zu erläutern ist, welche man sich aber vor der Hand wegdenken muss, eine gutleuchtende Lampe und blickt der Beobachter durch das Fernrohr c durch den Apparat, während der Compensator auf 0° eingestellt, die für die Lösung bestimmte Röhre aber nicht eingelegt ist, so erscheint das Gesichtsfeld schwachviolett gefärbt und durch einen verticalen Strich (die Anstossfuge von q) in zwei Theile von gleicher Färbung getheilt.

Wenn nach dieser Zurechtstellung des Apparates das Mittelstück zwischen dem analysirenden und polarisirenden Prisma, die Röhre, mit einer Zuckerlösung gefüllt und eingelegt wird, wenn also damit ein Körper von rechtsdrehender Wirkung hinzugefügt wird, so wird die eine Hälfte (die rechtsdrehende) der Quarzscheibe q einen Zuwachs des Drehungsvermögens, die andere Hälfte aber (die linksdrehende) eine Abnahme ihres Drehungsvermögens erfahren, beide Hälften also nicht mehr gleichfarbig erscheinen. Wird aber der Knopf B gedreht, also die Quarzseite r und r' dadurch zu einer dickeren oder dünneren Scheibe zusammengestellt, so kann die drehende Wirkung der Zuckerflüssigkeit dadurch wieder aufgehoben, d. h. die Gleichfarbigkeit der beiden Hälften von q hergestellt werden. Um wie viel man drehen musste, um dies Resultat zu erreichen, lässt sich an der Scale und dem Nonius ablesen. Bei dem *Soleil*'schen Apparate ist die Eintheilung der Scale so getroffen, dass die Ablenkung einer rechtsdrehenden Quarzplatte von 1 mm Dicke in 100 gleiche Theile getheilt ist. Dieselbe Ablenkung erfolgt durch eine Zuckerlösung in der 200 mm Röhre, welche in 100 C.C. 16,35 Grm. Zucker enthält, so dass also jeder Grad der Theilung 0,1635 Grm. Zucker in 100 C.C. Lösung entspricht. Nach der Einrichtung, die *Ventzke* dem *Soleil*'schen Apparate gegeben hat, entspricht jeder Grad Rechtsdrehung auf der Scale einem Gehalte von 0,26048 Grm. Zucker in 100 C.C. Flüssigkeit bei 17,5° C. Eine Lösung von 100 C.C., worin 26,048 Grm. Zucker enthalten sind, hat ein spec. Gewicht von 1,10, sie enthält also $\frac{26,048}{1,10} = 23,68$ Gewichtsprocente und zeigt 100° am Instrumente *Soleil-Ventzke*. Noch schärfere Resultate lassen sich erreichen durch Hinzufügung von d und seinen Bestandtheilen s und m vor das polarisirende Nicolprisma p. s ist nämlich ebenfalls ein Nicolprisma und m eine Quarzplatte, sie sitzen beide in dem Röhrenstück d, welches durch den Knopf C und das Getriebe D um seine Axe gedreht werden kann. Durch das Einschieben von s wird p gleichsam zum analysirenden Prisma gemacht; dreht man d, so können die Farben, welche ohne d im Apparate sichtbar sein würden, durch Complementirung fast zu weiss ergänzt

werden. Je heller aber die Färbung des Gesichtsfeldes ist, um so deutlicher wird der Unterschied der beiden Hälften von *q* erkannt; es kann ferner eine schwache Färbung der Zuckerlösung dadurch ausgeglichen werden. Man dreht daher bei dem Knopfe *C* vor dem Versuche, bis man eine fast weisse Farbe erhält. Die Röhre für die Lösung ist von Glas, hat an beiden Enden Messingfassungen mit gut schliessenden Glasscheiben und wird während des Versuches in eine undurchsichtige Hülle gesteckt, um anderes Licht abzuhalten. Die Füllung geschieht durch Wegnehmen eines der Glasdeckel. Das Behandeln der Flüssigkeiten zum Klären mit Bleiessig, die Inversion, Berechnung der Gewichtsprocente bei verschiedenen Temperaturen u. s. w. werden ebenso ausgeführt, wie für die Polarisation mittelst des Apparates von *Mitscherlich*. Die Angaben für die Grade nach der Inversion weichen natürlich auch bei dem *Ventzke-Soleil*'schen Apparate ab, wie bei dem von *Mitscherlich*.

13 Grm. Rohrzucker in 100 C.C. Lösung drehen um 50° rechts, nach der Inversion (nach *Gentele*) um 17,72° links, (nach *Otto*) nur 15,5°—15,8° links. Es wären also nach *Gentele* die Linksdrehung mit 2,83, nach *Otto* mit 3,23 zu multipliciren, um die Rechtsdrehung zu erhalten.

Beifolgende Tabelle giebt den Gewichtsprocentgehalt der Säfte etc. nach den erhaltenen Graden am *Ventzke-Soleil*'schen Polarisationsapparate an.

Tabelle zur Polarisation verdünnter Zuckerlösungen (Rübensaft u. s. w.) nach *Oswald*.

Geordnet nach ganzen Graden.

A. Ohne Bleiessig.

Grade	Proc.	1/10 Grade	Proc.	Grade	Proc.	1/10 Grade	Proc.
1	0,26			20	5,11		
2	0,52			21	5,36		
3	0,78			22	5,61		
4	1,04			23	5,86		
5	1,30			24	6,11		
6	1,55			25	6,35		
7	1,81			26	6,60		
8	2,07	1	0,03	27	6,85		
9	2,32	2	0,05	28	7,09		
10	2,58	3	0,08	29	7,34		
11	2,83	4	0,10	30	7,59	1	0,02
12	3,09	5	0,13	31	7,83	2	0,05
13	3,34	6	0,15	32	8,08	3	0,07
14	3,60	7	0,18	33	8,32	4	0,10
15	3,85	8	0,20	34	8,57	5	0,12
16	4,10	9	0,23	35	8,81	6	0,15
17	4,35			36	9,05	7	0,17
18	4,61			37	9,29	8	0,20
19	4,86			38	9,54	9	0,22

Grade	Proc.	1/10 Grade	Proc.	Grade	Proc.	1/10 Grade	Proc.
39	9,78			70	17,04		
40	10,02			71	17,27		
41	10,26			72	17,49		
42	10,50			73	17,72		
43	10,74			74	17,95		
44	10,98			75	18,17		
45	11,22			76	18,40	1	0,02
46	11,46			77	18,62	2	0,04
47	11,69			78	18,85	3	0,07
48	11,93			79	19,07	4	0,09
49	12,17			80	19,29	5	0,11
50	12,40			81	19,52	6	0,13
51	12,64	1	0,02	82	19,74	7	0,16
52	12,88	2	0,05	83	19,96	8	0,18
53	13,11	3	0,07	84	20,18	9	0,20
54	13,35	4	0,09	85	20,41		
55	13,58	5	0,12	86	20,63		
56	13,81	6	0,14	87	20,85		
57	14,05	7	0,16	88	21,07		
58	14,28	8	0,19	89	21,29		
59	14,51	9	0,22	90	21,51		
60	14,74			91	21,73		
61	14,98			92	21,95		
62	15,21			93	22,16		
63	15,44			94	22,38		
64	15,67			95	22,60		
65	15,90			96	22,82		
66	16,13			97	23,03		
67	16,36			98	23,25		
68	16,58			99	23,46		
69	16,81			100	23,68		

B. Mit Bleiessig.

Grade	Proc.	1/10 Grade	Proc.	Grade	Proc.	1/10 Grade	Proc.
1	0,29	1	0,03	20	5,61		
2	0,57	2	0,06	21	5,88		
3	0,86	3	0,09	22	6,15		
4	1,14	4	0,11	23	6,43		
5	1,42	5	0,14	24	6,70		
6	1,71	6	0,17	25	6,97		
7	1,99	7	0,20	26	7,24		
8	2,27	8	0,23	27	7,51		
9	2,55	9	0,26	28	7,78		
10	2,83			29	8,05	1	0,03
11	3,11	1	0,03	30	8,32	2	0,05
12	3,39	2	0,06	31	8,59	3	0,08
13	3,67	3	0,08	32	8,86	4	0,11
14	3,95	4	0,11	33	9,12	5	0,13
15	4,23	5	0,14	34	9,39	6	0,16
16	4,51	6	0,17	35	9,66	7	0,19
17	4,78	7	0,19	36	9,92	8	0,21
18	5,06	8	0,22	37	10,19	9	0,24
19	5,33	9	0,25	38	10,45		

Grade	Proc.	1/10 Grade	Proc.	Grade	Proc.	1/10 Grade	Proc.
39	10,71			70	18,62		
40	10,98			71	18,87		
41	11,24			72	19,12	1	0,02
42	11,50			73	19,36	2	0,05
43	11,76			74	19,61	3	0,07
44	12,03			75	19,85	4	0,10
45	12,29			76	20,10	5	0,12
46	12,55			77	20,34	6	0,15
47	12,80			78	20,58	7	0,17
48	13,06			79	20,83	8	0,20
49	13,32			80	21,07	9	0,22
50	13,58			81	21,31		
51	13,84	1	0,03	82	21,55		
52	14,09	2	0,05	83	21,79		
53	14,35	3	0,08	84	22,03		
54	14,60	4	0,10	85	22,27		
55	14,86	5	0,13	86	22,51		
56	15,11	6	0,15	87	22,75		
57	15,37	7	0,18	88	22,99		
58	15,62	8	0,20	89	23,23		
59	15,87	9	0,23	90	23,46	1	0,02
60	16,13			91	23,70	2	0,05
61	16,38			92	23,94	3	0,07
62	16,63			93	24,17	4	0,09
63	16,88			94	24,41	5	0,12
64	17,13			95	24,64	6	0,14
65	17,38			96	24,88	7	0,16
66	17,63			97	25,11	8	0,19
67	17,88			98	25,35	9	0,21
68	18,13			99	25,58		
69	18,38			100	25,81		

Bei dem von *Scheibler* wesentlich verbesserten *Ventzke-Soleil*'schen Apparate ist nur der eine Quarzkeil verschiebbar und zwar derjenige, welcher die Scale trägt, während der andere mit dem Nonius verbundene fest ist. Dadurch ist ermöglicht, dass die Nullpunktlage unverändert bleibt und bei etwaiger Reinigung des Apparates nicht verändert wird. Durch geringe Verschiebung des Nonius mit Hülfe einer Schraube, doch so, dass der Quarzkeil selbst seine Lage nicht verändert, ist es möglich gemacht, den Nullpunkt leicht und sicher festzustellen. Zur bequemeren Ablesung der Grade an der Scale ist eine Loupe mit Spiegel angebracht, welche in horizontaler Richtung die Ablesung erlaubt, sobald die richtige Einstellung erfolgt ist. Der an den ursprünglichen *Soleil*'schen Apparaten im Oculartheil angebrachte Regulator liegt bei dem *Ventzke-Scheibler*'schen Apparate vor dem Polarisator, und kann durch eine Stange mit Zahnrad vom Ocularende aus bewegt werden. Sonst ist die Einrichtung, abgesehen von den verschiedenen Scalen der beiden Apparate, dieselbe und geschieht die Polarisation auf gleiche Weise.

Bei dem Gebrauche des *Soleil-Ventzke-Scheibler*'schen Apparates hat man sich zunächst zu überzeugen, ob der Null- und 100-Punkt richtig

gelegt sind. Ist der erstere richtig, oder hat man denselben im anderen Falle mit Hülfe der Correctionsschraube berichtigt, wobei die 200 mm Röhre mit destillirtem Wasser in den Apparat gelegt wird, so wird letztere jetzt mit der Zuckerlösung gefüllt, welche bei 17,5° C. in 100 C.C. 26,048 Grm. reinen Zucker enthält. In diesem Falle muss, wenn der Apparat richtig ist, die Ablenkung 100° betragen. Indem man dann noch dieselbe Probe mit verschiedenen Zuckermengen in 100 C. C. Lösung macht, überzeugt man sich leicht, ob der Apparat auch für diese die richtige Ablenkung zeigt. Beträgt die Ablenkung im ersteren Falle nicht 100°, sondern beispielsweise 100,2°, so ist die Zuckermenge, welche 100° ablenkt $= \frac{26,048 \cdot 100}{100,2} = 25,996$ Grm. und jeder Grad des Apparates würde 0,25996 Grm. Zucker anzeigen. Alle mit solchem Apparate auszuführenden Bestimmungen müssen dann mit 25,996 Grm. Substanz vorgenommen werden.

Ergiebt sich für andere Zuckermengen nicht die richtige Ablenkung auf der Scale, was der Fall ist, wenn die Quarzkeile nicht accurat geschliffen sind, vielmehr bei den verschiedenen Stellungen des verschiebbaren Keils nicht die richtige Dicke besitzen, so kann dieser Fehler nach der von *Scheibler* angegebenen Methode der doppelten Polarisation ausgeglichen werden. Bei dieser Methode, welche zwei Polarisationen erfordert, wird die Gewichtsmenge des zu untersuchenden Zuckers ermittelt, welche 26,048 Grm. chemisch-reinen Zucker enthält, also grade 100 polarisirt. Die Fehler der Quarzkeile werden dadurch umgangen, da für die Bestimmungen nur der Null- und 100-Punkt in Betracht kommen. Bei der Ausführung werden 26,048 Grm. oder 13,024 Grm. Zucker zu 100 oder 50 C.C. gelöst und im 200 mm Rohre polarisirt. Ergeben sich 95 Grade, d. h. 95% Zucker, so ist die Bestimmung richtig, wenn an der betreffenden Stelle die Quarzkeile grade die richtige Dicke besitzen, also fehlerfrei sind. Um dieses zu erfahren, werden jetzt so viel Gramme Zucker zu 100 C. C. gelöst, dass dadurch grade die Ablenkung von 100° hervorgebracht wird, also $95 : 100 = 13,024 : x$; $x = 13,709$ Grm. Ergiebt diese Lösung bei der Polarisation die Ablenkung 100°, so ist der gefundene Gehalt von 95% richtig, beträgt die Ablenkung aber nur 99,8°, so berechnet sich der wirkliche Gehalt der Probe an reinem Zucker zu 94,81%, denn $13,709 : 13,024 = 99,8 : x$; $x = 94,81$. Betrüge die Ablenkung mehr wie 100°, z. B. 100,2°, so ergiebt sich der richtige Gehalt zu 95,12% nach der Proportion

$$13,709 : 13,024 = 100,2 : x; \quad x = 95,12.$$

S. 758 ist bemerkt worden, dass mit der zunehmenden Concentration der Zuckerlösungen das specifische Drehungsvermögen derselben abnimmt. Von *Schmitz* ist deshalb eine Tabelle berechnet worden, welche die nöthigen Correctionen für die einzelnen Saccharimetergrade angiebt. Aus derselben ergiebt sich, dass die Differenzen zwischen den direct abge-

lesenen Saccharimetergraden und den corrigirten Procenten innerhalb der Grade 17 und 84 bei dem Apparate *Ventzke-Scheibler* 0,05 bis 0,08% beträgt, und zwar ist der Procentgehalt zu hoch gefunden worden

zwischen	17	und	21°	um	0,05%	
-	22	-	27	-	0,06	-
-	28	-	34	-	0,07	-
-	35	-	65	-	0,08	-
-	66	-	73	-	0,07	-
-	74	-	80	-	0,06	-
-	80	-	84	-	0,05	-

Es ist also von den gefundenen Saccharimeterprocenten innerhalb der angegebenen Grenzen dieser Betrag zu subtrahiren. Eine Zuckerlösung, die demgemäss 74% polarisirt, enthält nur 73,94% Zucker. Unter 17° und über 84° können die Differenzen ihrer Kleinheit wegen für die Praxis unberücksichtigt bleiben.

Die Differenzen für den *Soleil*'schen Apparat ergeben sich für die betreffenden Grade, wenn man diejenigen des *Ventzke-Scheibler*'schen Apparates mit 0,63 multiplicirt.

Für den Fall, dass die Zuckerlösungen nicht die Normaltemperatur von 17,5° C. besitzen, hat *Mategczek* unter Benutzung der von *Gerlach* (S. 755) angegebenen Tabelle über die Dichtigkeit der Zuckerlösungen bei verschiedenen Temperaturen und unter Rücksichtnahme der Ausdehnung des Glases eine Tabelle aufgestellt, die, soweit Temperaturverschiedenheiten bei der praktischen Zuckerbestimmung vorkommen, hier für die beiden Scalen *Ventzke* und *Soleil* Platz finden mag.

Die bei 17,5° C. dargestellte und 100° polarisirende Normallösung polarisirt		Jeder Grad entspricht Grammen Zucker in 100 C.C. Lösung	
bei	Grade	*Ventzke*	*Soleil*
13°	100,10	0,26022	0,16334
14	100,08	0,26028	0,16337
15	100,05	0,26034	0,16341
16	100,03	0,26039	0,16344
17	100,01	0,26045	0,16348
18	99,99	0,26051	0,16350
19	99,96	0,26057	0,16352
20	99,94	0,26064	0,16356

In neuerer Zeit hat das sog. Polaristrobometer von *Wild* dank seiner bequemen Handhabung und grösseren Genauigkeit, gegenüber den älteren Instrumenten, allgemeinen Anklang gefunden. Dasselbe besteht aus einem Polariskop am Ocularende, und einem *Nicol*'schen Prisma am Objectivende. Zwischen beiden wird die Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit eingelegt. Mit dem *Nicol*'schen Prisma (*D* Fig. 104, S. 772) am Objectivende lässt sich eine Messingscheibe *K* mit dem Theilkreise drehen.

Es geschieht dies mit Hülfe der Getriebstange *C*, welche an dem Supporte *E* befestigt ist. Dem Objectivende gegenüber trägt der Support einen verschiebbaren Träger *T* zur Aufnahme des Polariskops *A*. Die Verschiebbarkeit des letzteren hat zum Zwecke Röhren von verschiedener Länge (nämlich von 50, 100, 200 und 220 mm) einlegen zu können. Das Polariskop ist zusammengesetzt aus einem schwach vergrössernden



Fig. 104.

Fernrohre, das im Brennpunkte des Objectives ein Diaphragma mit Fadenkreuz besitzt. Das Ocular ist für verschiedene Augen einstellbar, und enthält in seiner Ausziehröhre vor der Ocularlinse ein *Nicol*'sches Prisma. Vor dem Objective des Fernrohres ist eine Doppelplatte von Kalkspath (im ursprünglichen Instrumente ein Doppelquarz) eingeschoben. Die Scheibe *K* hat zwei Kreistheilungen, welche auf der Ocularseite derselben

sich diametral gegenüberstehen. Die eine derselben ist eine Gradtheilung von 0 — 100°. Die Theilstriche bezeichnen $^1/_5$°, deren Intervalle man noch auf $^1/_{10}$ abschätzen kann, um so $^1/_{50}$° zu erhalten. Die $^1/_5$° und $^1/_{50}$° verwandelt man durch Multiplication mit 2 in Zehntel und Hundertstel, um sie als Decimalbruch notiren zu können. Die andere Theilung, speciell für Zuckerlösungen bestimmt, geht von 0 nach beiden Seiten bis 400, und es bedeutet jeder Theilstrich 1 Grm. Rohrzucker in einem Liter Lösung, wenn die angewandte Röhre eine Länge von 200 mm hat und die Beobachtung im homogenen gelben Lichte der Natriumflamme vorgenommen wird. Durch Schätzen erhält man die Decigramme.

Eine Lösung, welche 40 Grm. Zucker zu 100 C.C. gelöst enthält, wird also die Ablenkung von 400° bewirken, eine solche von 10 Grm. Zucker in 100 C.C. Lösung daher eine Ablenkung von 100°. Jeder Grad entspricht alsdann im letzteren Falle 1 % Zucker. Zur Bestimmung des Zuckers mit dem *Wild*'schen Saccharimeter löst man zweckmässig 20 Grm. Zucker zu 100 C.C. oder 10 Grm. zu 50 C.C. und dividirt die erhaltenen Grade durch 2, wodurch unmittelbar die Procente an reinem Zucker erhalten werden. Von zuckerärmeren Flüssigkeiten, z. B. Rübensaft, nimmt man 80 Grm. zur Untersuchung und verdünnt dieselben nach der Klärung mit Bleiessig zu 100 C.C. Das erhaltene Resultat am Saccharimeter durch 8 dividirt ergiebt den Procentgehalt des Zuckers im Rübensafte. Will man die Abweichungen der specifischen Drehung für die verschiedenen Concentrationen der Zuckerlösungen berücksichtigen, so muss man nach *Schmitz* die zwischen 20 und 80 gefundenen Procente um rund 0,05 % verkleinern, um den richtigen Werth zu erhalten. Unter 20 und über 80 % kann die Differenz auch hier vernachlässigt werden.

Das Instrument wird in zwei Formen, in einer grösseren und einer kleineren ausgeführt, von welchen beiden die Abbildungen $^1/_4$ der natürlichen Grösse darstellen. Die entsprechenden Theile sind mit gleichen Buchstaben (grossen und kleinen) bezeichnet. Ueber Aufstellung und Orientirung des Apparates sei folgendes bemerkt:

Da Zuckerlösungen durchweg stärkere Drehungen der Polarisationsebene bewirken, so hat man für diese Bestimmungen das homogene gelbe Licht der beigegebenen Spiritus- oder Gaslampe zu benutzen. Zu dem Ende schmilzt man vorher an die Platindrahtöse eine Perle von Glaubersalz an, was durch Eintauchen des benetzten Drahtes in gepulvertes Glaubersalz und nachheriges Hereinbringen in die Spitze der Flamme bis zum Schmelzen des Salzes erreicht wird. Alsdann befestigt man den Draht in seinem Ständer so, dass die Perle in den unteren Theil der Flamme nahe ihrem Rande hineinragt, worauf sofort die gelbe Färbung der Flamme erfolgt und Stunden lang anhält. Das Instrument, sei es nun das grosse oder das kleine, wird darauf gegen diese Flamme hin gerichtet und zur Abhaltung fremden Lichtes entweder hinter der Flamme

und daneben ein schwarzer Schirm aufgestellt oder geradezu in einem verdunkelten Raume beobachtet. Zugleich soll aber auch beim Hindurchsehen durch das seitliche Fernrohr *B* beim grossen Instrumente Fig. 104, oder durch die Loupe *b* beim kleinen Fig. 105 die Theilung deutlich erkennbar sein. Man muss also den Apparat so disponiren, dass das Tageslicht entweder unmittelbar auf die Theilung fällt, oder beim grösseren Instrumente von dem durchbrochenen Metallspiegel *S* am vorderen Ende des Fernrohres von der Seite her auf die Theilung geworfen wird; im verdunkelten Zimmer stellt man zu dem Ende seitlich eine brennende Kerze auf. Durch Drehen am Knopfe *C* resp. *c* rechter Hand bringt man jetzt von derjenigen Theilung auf der Kreisscheibe *K* resp. *k*, welche den Nullpunkt in der Mitte hat, beim grösseren Instrumente den Theilstrich 350 ober- oder unterhalb ins Gesichtsfeld des Fernrohres *B*, beim kleinen Apparate den mit 800 Grm. bezeichneten Strich vor den Index ins Gesichtsfeld der Loupe und soll darauf beim Durchsehen durch das mittlere Beobachtungsrohr *A* resp. *a* ein hellgelbes Gesichtsfeld erhalten, das von horizontalen schwarzen Streifen durchzogen ist, und ausserdem das andreaskreuzförmige Fadenkreuz zeigt (Fig. 106). Erscheint das letztere nicht ganz scharf, so zieht man das Ocular des Fernrohres mehr oder weniger aus, bis dies der Fall ist, alsdann wird man auch die horizontalen Fransen am deutlichsten sehen. Dreht man nunmehr wieder am Knopfe *C* resp. *c* in dem Sinne, dass die Theilstriche gegen 0 hin ins Gesichtsfeld des Fernrohres resp. der Loupe treten, so werden im Fernrohre *A* resp. *a* die horizontalen Fransen nach und nach blasser werden, und endlich wird von der einen Seite ein heller Querstreifen ins Gesichtsfeld eintreten und bei fortgesetzter Drehung dasselbe durchlaufen. Man hält mit Drehen inne, sowie die Mitte dieses hellen Querstreifens mit der Mitte des Fadenkreuzes zusammenfällt; dies stellt bei unserem Instrumente das Merkmal für die Einstellungen dar, wie dies beim *Soleil*'schen Saccharimeter die gleiche Färbung der beiden Quarzhälften thut (Fig. 106).



Fig. 105.


Fig. 106.

I. Bestimmung des Gehaltes an Zucker, wenn die Lösung ausser dem Rohrzucker keine andere active Substanz enthält.

Nach erfolgter Orientirung legt man zuerst beim grossen Instrumente die mit 200 bezeichnete, d. h. 200 mm lange Röhre, beim kleinen die mit 50 bezeichnete Röhre, leer auf den Apparat, wie dies aus den Figuren ersichtlich ist, und stellt in der erwähnten Weise auf das Verschwinden der Fransen ein und liest durchs Fernrohr resp. Loupe den Stand des Indexstriches an der Kreistheilung ab. Ist das Instrument gut justirt und die Einstellung gut ausgeführt, so soll der Index genau auf den Nullpunkt der Kreistheilung weisen. Angenommen, es sei dies nicht der Fall, sondern es weise derselbe bei beiden Instrumenten etwa auf die Mitte zwischen dem Theilstriche 4 und 5 oberhalb resp. links vom Nullstriche, so wäre die Ablesung oder der Ausgangspunkt für die Messung beim grossen Instrumente $4^1/_2 = 4,5$ und beim kleinen, wo jeder Theil den Werth von 10 hat: 45. (Nach einiger Uebung bringt man es leicht dahin, die Zehntel eines Scalentheiles zu schätzen.) Nunmehr wird die Röhre in üblicher Weise mit der zu untersuchenden Zuckerlösung ganz angefüllt, in den Apparat gelegt und die jetzt wieder hervortretenden Fransen im Rohre *A* resp. *a* durch eine Drehung neuerdings zum Verschwinden gebracht und zwar so, dass dabei die Theilstriche der Kreistheilung im Gesichtsfelde des Fernrohres resp. der Loupe nach oben resp. nach links wandern. Die so erfolgende neue Einstellung auf das Verschwinden der Farbfransen gebe etwa bei der Ablesung am Theilkreise beim grossen Instrumente: 177,8, beim kleineren unter Berücksichtigung des 10fachen Werthes eines Theiles: 218. Ist der Ausgangspunkt für die Messung, d. h. die Ablesung bei leerer Röhre wirklich 0, so geben diese Zahlen unmittelbar die Anzahl Gramme Zucker, die in 1 Liter oder 1000 C. C. der angewandten Lösung enthalten sind. Ist dagegen der Ausgangspunkt unserer obigen Annahme zufolge 4,5 oberhalb beim grösseren resp. 45 links beim kleinen Instrumente, so haben wir diese Zahlen jeweilen von den vorstehenden abzuziehen. Die Messung am grösseren Instrumente hätte also ergeben: 177,8 weniger 4,5 gleich 173,3 Grm. Zucker in 1 Liter und diejenige am kleinen: 218 weniger 45 gleich 173 Grm. Wäre endlich die anfängliche Ablesung bei leerer Röhre 4,5 resp. 45 unterhalb resp. rechts vom Nullpunkte gewesen, so hätte man diese Zahlen zu den späteren Ablesungen hinzuzuzählen, also in unserem Falle erhalten beim grösseren Instrumente: 177,8 mehr 4,5 gleich 182,3 Grm. und beim kleineren: 218 mehr 45 gleich 263 Grm. in 1 Liter Lösung.

II. Bestimmung des Zuckergehaltes, wenn die Lösung ausser Rohrzucker als active Substanz noch Invertzucker einschliesst.

Zur raschen und bequemen Ausführung dieser Bestimmung kann nur das grössere Instrument dienen.

Man füllt die mit 200 bezeichnete Röhre mit der unveränderten Lösung, die mit 220 markirte Röhre dagegen mit einer Flüssigkeit an, die man aus der ersteren in folgender Weise erhält. 50 C.C. der Lösung werden in einem Kölbchen mit 5 CC. rauchender Salzsäure 10 Minuten lang im Wasserbade auf 65 — 70° C. erwärmt und sodann wieder auf die Temperatur der Umgebung abgekühlt. Durch dieses Verfahren wird bekanntlich der Rohrzucker in Invertzucker übergeführt. Legt man zuerst die Röhre 200 in den Apparat ein, so wird man wieder von 0 nach oben hin drehen müssen, um die Auslöschung der Fransen zu bewirken, während man von 0 nach unten hin drehen muss, um nach Einlegung der Röhre 220 dasselbe zu erzielen. Angenommen, die Einstellung bei der Röhre 200 habe dasselbe Resultat wie oben ergeben, nämlich die Ablesung 177,8 nach oben am getheilten Kreise, dagegen hätte man für die invertirte Flüssigkeit in der längeren Röhre die Zahl: $47,_5$ nach unten gefunden, und die Temperatur der letzten Flüssigkeit unmittelbar nach der Messung durch Einsenken des Thermometers in dieselbe zu 16° C. bestimmt, so berechnet sich der wahre Gehalt an reinem Rohrzucker aus diesen Daten mit Hülfe der beistehenden Tafel in folgender einfacher Weise:

Temp. Grad	Winkelsumme								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10°	0,719	1,438	2,157	2,876	3,595	4,314	5,033	5,752	6,471
11	0,722	1,444	2,166	2,888	3,614	4,332	5,054	5,776	6,502
12	0,725	1,449	2,175	2,898	3,624	4,350	5,073	5,796	6,522
13	0,727	1,454	2,181	2,908	3,635	4,362	5,089	5,816	6,543
14	0,730	1,460	2,190	2,920	3,650	4,380	5,110	5,840	6,570
15	0,733	1,465	2,199	2,930	3,664	4,398	5,129	5,860	6,594
16	0,735	1,470	2,205	2,940	3,675	4,410	5,145	5,880	6,615
17	0,738	1,475	2,214	2,950	3,689	4,428	5,164	5,900	6,639
18	0,740	1,480	2,220	2,960	3,700	4,440	5,180	5,920	6,660
19	0,743	1,486	2,229	2,972	3,715	4,458	5,201	5,944	6,687
20	0,746	1,492	2,238	2,984	3,730	4,476	5,222	5,968	6,714
21	0,749	1,498	2,247	2,996	3,745	4,494	5,243	5,992	6,741
22	0,752	1,504	2,256	3,008	3,760	4,512	5,264	6,016	6,768
23	0,755	1,509	2,265	3,018	3,774	4,530	5,283	6,036	6,792
24	0,757	1,514	2,271	3,028	3,785	4,542	5,299	6,056	6,813
25	0,760	1,520	2,280	3,040	3,800	4,560	5,320	6,080	6,840

Man nimmt die Summe der Ablesungen am Theilkreise bei der Röhre mit unveränderter und bei der mit invertirter Lösung — also in unserem Falle: 225,3, alsdann giebt die Tafel jeweilen für die an ihrem oberen Rande stehenden Zahlen 1 bis 9 dieser Summe, auf der, der abgelesenen Temperatur entsprechenden Horizontalreihe die in 1 Liter der Lösung enthaltene Gewichtsmenge Rohrzucker in Grammen. Für die Summe 225,3 und die Temperatur 16° C. folgt also aus der Tafel:

für 200	oder 100 × 2	:	147,0
- 20	- 10 × 2	:	14,70
- 5			3,67
- 0,3	oder 1/10 × 3	:	0,22
			165,59

also in Summa: 165,6 Grm. Zucker in 1 Liter Lösung.

III. Bestimmung der Drehung beliebiger Substanzen.

Die Aufstellung der Instrumente ist dieselbe wie oben, nur wird jetzt die mit fortlaufenden Zahlen von 0 bis 100 beim grösseren, und von 0 bis 50 beim kleineren Instrumente versehene Kreistheilung in 1/5 Grade in das Gesichtsfeld des Ablesefernrohres resp. der Loupe gebracht. Beim Einstellen auf das Verschwinden der Fransen wird jetzt beim grösseren Instrumente ungefähr der Theilstrich 50°, beim kleineren 25° vor den Index zu stehen kommen. Für den Fall, wo die Drehungsgrösse eine sehr geringe ist, — etwa 2° nicht übersteigt — oder dann die Flüssigkeit selbst stark gefärbt ist, ist es thunlich, statt des homogen gelben Lichtes der Natriumflamme, das wir bisher immer vorausgesetzt haben, weisses Licht zur Beleuchtung zu verwenden. Man richtet zu dem Ende den Apparat entweder gegen den wolkenfreien oder gleichmässig überzogenen Himmel oder gegen eine gleichförmig erleuchtete weisse Wand, oder endlich gegen eine hellbrennende Lampe mit etwas breiter Flamme. In allen diesen Fällen ist es nothwendig, beim grösseren Instrumente die demselben beigegebene Blendröhre am Ende *D* (Fig. 104) anzuschrauben, um das störende Seitenlicht abzuhalten.

Die fragliche Substanz ist eine rechtsdrehende, wenn man bei gefüllter Röhre die Kreisscheibe nach wachsenden Zahlen drehen muss, um die Auslöschung der Fransen zu bewerkstelligen, und dagegen eine linksdrehende, wenn zu dem Ende eine Drehung nach der entgegengesetzten Seite nothwendig ist. Wenn indessen die Drehungsgrössen bedeutender werden, so kann ohne Weiteres über den Sinn und damit auch über den Werth derselben eine Unsicherheit entstehen. Angenommen, es sei als Ausgangspunkt beim grösseren Instrumente genau 50° gefunden worden, und nach Füllung der Röhre von 200 mm Länge mit der zu untersuchenden Flüssigkeit habe sich die Einstellung 92° ergeben, so würde man sehr irren können, wenn man daraus unmittelbar die Flüssigkeit als eine rechtsdrehende mit einem Drehungsvermögen von 42° für 200 mm Länge erklären wollte. Man findet nämlich in diesem Falle, dass auch bei der Einstellung auf 2° ein Auslöschen der Farbfransen erfolgt; es könnte also unsere Flüssigkeit auch eine linksdrehende sein, welche die Polarisationsebene bei 200 mm Länge um 48° ablenkt. In solchen, übrigens sehr seltenen Fällen hat man zur Entscheidung nur nöthig, noch eine zweite Beobachtung mit der halb so langen Röhre zu machen. Angenommen, unsere Flüssigkeit würde in der Röhre von 100 mm Länge als neue

Einstellung 26° ergeben, so würde daraus unmittelbar erfolgen, dass sie in der That eine linksdrehende sei, während sich hingegen im ersteren Falle, d. h. wenn sie wirklich eine rechtsdrehende wäre, die Einstellung 71° bei halber Länge der Säule hätte ergeben müssen.

Das Polaristrobometer zeigte in seiner ursprünglich ausgeführten Form nur eine einfache Kreistheilung in Grade. Beim Bestimmen von reinen Zuckerlösungen musste also auch hier noch der Drehungswinkel gemessen werden, woraus sich der Zuckergehalt der Lösung nach beifolgender Tabelle ergab. Dieselbe giebt die den einzelnen Winkelgraden und verschiedenen Röhrenlängen (50, 100, 200 und 300 mm) entsprechenden Zuckergehalte in Grammen per Liter.

Tafel für den Gebrauch des Polaristrobometers als Saccharimeter im homogenen gelben Lichte der Natriumflamme.

Drehungswinkel	50 mm	100 mm	200 mm	300 mm
1°	30,11	15,06	7,53	5,02
2	60,22	30,11	15,06	10,04
3	90,34	45,17	22,59	15,06
4	120,45	60,22	30,11	20,07
5	150,56	75,28	37,64	25,09
6	180,67	90,34	45,17	30,11
7	210,78	105,39	52,69	35,13
8	240,90	120,45	60,22	40,15
9	271,01	135,51	67,75	45,17
10	301,12	150,56	75,28	50,19
11	331,23	165,62	82,81	55,21
12	361,34	180,68	90,34	60,22
13	391,46	195,73	97,86	65,24
14	421,57	210,78	105,39	70,26
15	451,68	225,84	112,92	75,28
16	481,79	240,90	120,45	80,30
17	511,90	255,95	127,98	85,32
18	542,02	271,01	135,51	90,34
19	572,13	286,07	143,03	95,36
20	602,24	301,12	150,56	100,37
21	632,35	316,18	158,09	105,39
22	662,46	331,23	165,62	110,41
23	692,57	346,29	173,15	115,43
24	722,68	361,34	180,68	120,45
25	752,80	376,40	188,20	125,47
26		391,46	195,73	130,49
27		406,51	203,26	135,50
28		421,56	210,78	140,52
29		436,62	218,31	145,54
30		451,68	225,84	150,56
31		466,74	233,37	155,58
32		481,80	240,90	160,60
33		496,85	248,42	165,62
34		511,90	255,95	170,63
35		526,96	263,48	175,65
36		542,02	271,01	180,67
37		557,08	278,54	185,69

Drehungs-winkel	50 mm	100 mm	200 mm	300 mm
38°		572,13	286,07	190,71
39		587,19	293,59	195,73
40		602,24	301,12	200,75
41		617,30	308,65	205,77
42		632,35	316,18	210,79
43		647,41	323,71	215,80
44		662,46	331,23	220,82
45		677,52	338,78	225,84
46		692,57	346,29	230,86
47		707,36	353,81	235,88
48		722,68	361,34	240,89
49		737,74	368,88	245,91
50		752,80	376,40	250,93

Bei der vorstehenden Tabelle ist keine Rücksicht auf die Nichtproportionalität zwischen Ablenkung und Concentration der Lösung genommen worden. Für den Fall, dass es sich um genaue Bestimmungen handelt, sind von *Landolt* für den Procentgehalt p und die Concentration c der Lösungen bei der Ablenkung α folgende Formeln bestimmt worden, aus denen sich p und c berechnen:

$$c = 0{,}75063\,\alpha + 0{,}0000766\,\alpha^2,$$
$$p = 0{,}74730\,\alpha - 0{,}001723\,\alpha^2.$$

Für die gewöhnlichen Bestimmungen berechnet man für jeden Grad der Ablenkung 0,75 Grm. Zucker in 100 C. C. Lösung, und demgemäss würde eine Lösung von 75 Grm. Zucker zu 100 C. C. gerade 100° ablenken, eine solche von 15 Grm. Zucker dem entsprechend eine Drehung von 20° bewirken. Wird deshalb für irgend eine Lösung, die 15 Grm. Substanz in 100 C. C. enthält, die Drehung mit 5 multiplicirt, so erhält man den Procentgehalt der Substanz an Zucker.

Bei den nach *Soleil's* Princip construirten Apparaten beruht die Bestimmung des Procentgehaltes eines Zuckers auf der Vergleichung und Herstellung zweier gleichgefärbten Hälften einer Quarzdoppelplatte; sie setzen also bei dem Beobachter voraus, dass er im Stande ist die geringsten Farbenunterschiede der beiden Hälften der Quarzplatte zu unterscheiden. Diese Bedingung, welche derartige Apparate für Farbenblinde und selbst für solche Personen, welche farbenschwache Augen haben, unbrauchbar macht, wird bei dem *Wild*'schen Apparate nicht gefordert. Ein von *Laurent* construirtes Saccharimeter (Halbschattenapparat), vermeidet diesen Fehler ebenfalls gänzlich und gewährt dabei den grossen Vortheil, dass das Auge des Beobachters bei Weitem nicht so angestrengt wird, als wie bei den übrigen Apparaten. Bei dem *Laurent*'schen Apparate erscheint das in zwei Hälften getheilte Gesichtsfeld ungleich hell, und zwar bei einer bestimmten Stellung des Analysators die eine Hälfte

heller als die andere, bei einer gewissen Lage desselben aber gleichmässig dunkelgraugelb. Dieser Punkt, welcher scharf zu fixiren ist, bezeichnet den Nullpunkt der Scale, welche letztere mit einem Nonius versehen ist und deren Theilung den Zuckergehalt in Procenten angiebt, vorausgesetzt, dass wie beim *Mitscherlich*'schen und *Wild*'schen Saccharimeter dasselbe Quantum Zucker, also 15 Grm. zu 100 C.C. gelöst worden sind und dass die Bestimmung in einer 200 mm Röhre erfolgt. Die allgemeine Einrichtung des Halbschattenapparates geht aus folgender Beschreibung hervor. Das Licht einer Natriumflamme geht bei dem Eintritte in den Apparat zuerst durch eine zwischen zwei Glasplatten liegende und geschliffene Platte von doppeltchromsaurem Kali, wodurch sämmtliche Lichtstrahlen, mit Ausnahme der gelben Strahlen, absorbirt werden, welche jetzt zunächst durch ein doppeltbrechendes Kalkspathprisma gehen und von diesem polarisirt werden. Die Strahlen gelangen dann auf eine dünne, parallel zur Axe geschliffene Quarzplatte, deren Dicke dem Gangunterschiede von einer halben Wellenlänge des gelben Strahles entspricht und die in einem runden Diaphragma so befestigt ist, dass sie nur die Hälfte desselben bedeckt. Von hier aus gehen die Lichtstrahlen nach einander durch die Flüssigkeitsröhre, den Analysator, ein drehbares *Nicol*'sches Prisma und durch ein *Galilei*'sches Fernrohr. Das Neue des *Laurent*'schen Apparates liegt in dem Polarisator und dessen Halbscheibe von Quarz, die in Fig. 107 (S. 781) schraffirt dargestellt ist, und deren Axe der Trennungslinie oA parallel geht. Die rechte Hälfte ist leer und lässt das durch den Polarisator polarisirte Licht ohne Ablenkung durchgehen. Giebt man dem Polarisator eine solche Stellung, dass die Polarisationsebene parallel oA ist, so werden bei der Drehung des Analysators die beiden Hälften des Gesichtsfeldes stets gleiche Lichtintensität besitzen, ganz so, als wenn die Quarzplatte überhaupt nicht vorhanden wäre. Wird jedoch der Polarisator um den beliebigen Winkel α gedreht, so dass die Polarisationsebene nach oB zu liegen kommt und stellt oB gleichzeitig die Schwingungsweite des Lichtstrahles vor, so kann diese in die Componenten oy parallel zu oA und in ox senkrecht zu oA zerlegt werden, welche letztere ohne Ablenkung auf der rechten Seite ihren Weg fortsetzt, auf der linken Seite aber durch die Quarzplatte abgelenkt wird, wobei die zur Quarzaxe parallele Ordinate oy ihr Zeichen nicht ändert, die auf ihr ihr senkrechte Abscisse ox aber nach ox' zu liegen kommt, weil die Dicke der Quarzplatte einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge erzeugt. Die auf der linken Seite resultirenden Schwingungen erfolgen daher in der Richtung oB', welche mit der Axe oA den Winkel $\alpha' = \alpha$ bildet. Dreht man jetzt bei unveränderter Stellung des Polarisators den Analysator so, dass seine Polarisationsebene SP senkrecht zu oB steht, so werden durch denselben auf der rechten Seite die polarisirten Strahlen vollständig, auf der linken jedoch nur zum Theil ausgelöscht, die rechte Seite erscheint deshalb ganz dunkel, die linke nur

halbdunkel (Fig. 108). Wird der Analysator so gedreht, dass die Polarisationsebene *SP* senkrecht zu *oB'* steht, so tritt das Umgekehrte ein, die linke Seite ist total dunkel und die rechte Seite halbdunkel (Fig. 109). Liegt die Polarisationsebene *SP* endlich senkrecht zu *oA* Fig. 110, so

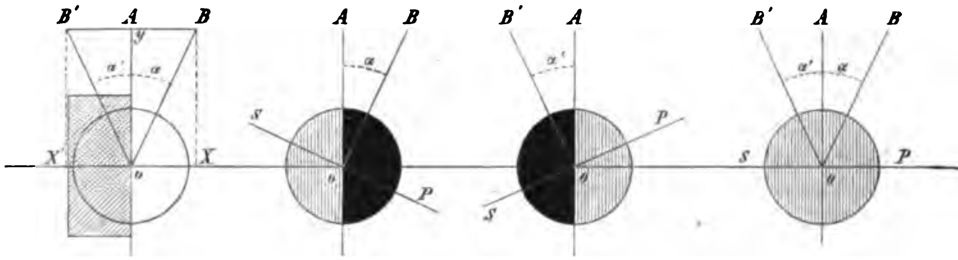


Fig. 107. Fig. 108. Fig. 109. Fig. 110.

wird, da $\alpha = \alpha'$ ist, auf beiden Hälften Halbdunkel eintreten. Lässt man den Analysator in seiner Stellung und dreht man den Polarisator, so dass die Polarisationsebene *oA* desselben nach und nach die Winkel von *o* bis 45^0 bildet, so wird die Lichtintensität der beiden Hälften des Gesichtsfeldes unter sich stets gleich sein, aber von der totalen Dunkelheit bis zur grössten Helligkeit übergehen. Wird jedoch der Analysator bei einer beliebigen Stellung der Polarisationsebene des Polarisators gegen *oA* um ein wenig nach rechts oder links gedreht, so hört die Gleichheit der Töne beider Hälften des Gesichtsfeldes auf: die eine wird dunkler, die andere heller. Bei der Stellung des Analysators Fig. 110 muss demnach die Verdunkelung des Gesichtsfeldes um so grösser sein, je kleiner der Winkel α ist und da von der Grösse α auch die Grösse der Drehung des Analysators abhängt, um die gänzliche Verdunkelung der einen oder der anderen Hälfte des Gesichtsfeldes hervorzubringen, so nimmt die Empfindlichkeit des Apparates mit dem Kleinerwerden des Winkels α zu. Man giebt dem Polarisator und der Quarzplatte gegenseitig eine solche Stellung, dass die Polarisationsebene des ersteren und die Axe der letzteren parallel liegen, gestattet aber dem Polarisator alsdann mit Hülfe einer Schlitzführung eine beliebige kleine Drehung. Der rasche Wechsel in der Lichtstärke der beiden Hälften des Gesichtsfeldes bei der geringsten Drehung des Analysators lässt den Nullpunkt des Instrumentes scharf bestimmen, wenn eine leere Flüssigkeitsröhre oder eine solche mit destillirtem Wasser eingelegt wird. Schaltet man eine Zuckerlösung oder eine andere drehende Substanz ein, so wird dadurch die Lichtgleichheit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes aufgehoben und es muss also der Analysator um einen bestimmten Winkel gedreht werden, damit diese Gleichheit wieder hergestellt wird. Der Winkel aber giebt das Drehungsvermögen der Substanz an.

Nach dem Angeführten ist es ohne Weiteres verständlich, dass es auch Halbschattenapparate mit Quarzkeilausgleichung geben muss, bei welchen also die Quarzdoppelplatte fortfällt. Derartige Apparate für jedes Auge brauchbar, werden von *Schmidt & Haensch* in Berlin mit einer *Ventzke*'schen Scale versehen angefertigt.

Zur Reduction der Grade des einen Instrumentes in das andere dient folgende Tabelle:

Vergleich der Angaben der verschiedenen Polarisationsinstrumente.

1° *Mitscherlich*, *Wild* oder *Laurent*	= 0,752	Grm. Zucker in 100 C. C.
Wild, Zuckerscale, 1 Theilstrich	= 0,1	Grm. Zucker in 100 C. C.
1° *Soleil*	= 0,1635	Grm. Zucker in 100 C. C.
1° *Ventzke-Soleil*	= 0,26048	Grm. Zucker in 100 C. C.
1° *Mitscherlich*, *Wild* oder *Laurent*	= 2,89°	*Ventzke-Soleil*.
1° *Mitscherlich*, *Wild* oder *Laurent*	= 4,6043	*Soleil*.
1° *Soleil*	= 0,217190°	*Mitscherlich*, *Wild* oder *Laurent*.
1° *Ventzke-Soleil*	= 0,346015	*Mitscherlich*, *Wild* oder *Laurent*.
1° *Soleil*	= 0,6276°	*Ventzke-Soleil*.
1° *Ventzke-Soleil*	= 1,593150°	*Soleil*.

Bei dem Gebrauche der Saccharimeter werden für das 200 mm-Rohr folgende Mengen Substanz zu 100 C. C. gelöst:

Mitscherlich, *Wild*, *Laurent*	15	Grm.; jeder Grad zeigt	5 % Zucker an
Wild mit Zuckerscale	20	- - - -	0,5 - - -
Soleil	16,35	- - - -	1 - - -
Soleil-Ventzke	26,048	- - - -	1 - - -

IV. Bestimmung des Zuckers durch Extraction und Reindarstellung desselben.

In Rüben, Obst u. s. w. kann der Zucker auf die Weise bestimmt werden, dass man die Pflanzensubstanz nach zweckmässiger Zerkleinerung zuerst trocknet, wozu jedoch eine nicht bis auf 100° C. steigende Temperatur anzuwenden ist, was am passendsten unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure geschieht. Die Menge der Substanz im frischen Zustande ist durch Abwägen bestimmt, 20—40 Grm. sind ausreichend; nach dem Trocknen wird wieder gewogen, um den Trockengehalt kennen zu lernen. Die getrocknete Masse wird mit Alkohol von 0,83 spec. Gewicht, dem einige Tropfen Aetznatronlauge zugesetzt sind, übergossen, einige Zeit damit digerirt, und nach jedesmaligem Abgiessen oder wenn es nöthig erscheint, Abfiltriren der Lösung bei gelinder Wärme verdunstet. Der Rückstand wird nun mit absolutem Alkohol ausgezogen, der fettige Substanz und Farbstoff etc., aber keinen Zucker aufnimmt. Das Ungelöste wird unter der Luftpumpe neben Aetzkalk getrocknet und wenn es nicht mehr an Gewicht abnimmt, gewogen.

V. Zuckerbestimmung mittelst der reducirenden Wirkungen von Zuckerlösung auf alkalische Kupferlösung.

In Cap. II. S. 60 ist die Bereitung der Normalkupferlösung angegeben, die zur Zuckerbestimmung dient. Diese Lösung ist in kleinen, gutverkorkten Gläschen, vor Luftzutritt geschützt, aufzubewahren. 10 C.C. derselben werden mit etwa 40 oder 50 C. C. destillirtem Wasser gemischt und zum Kochen erhitzt. Sie ist zu dem Versuche tauglich, wenn sie beim Kochen nicht Kupferoxydul absetzt, sondern klar bleibt. Geschieht dies, so wird einem andern gleichen Volum derselben vor dem Erwärmen etwas Aetznatron, und bis die Mischung 50 C. C. misst, Wasser zugegeben. Sie wird sich jetzt beim Kochen klar erhalten. Am zweckmässigsten ist es, das Aetznatron und das Seignettesalz einerseits und den Kupfervitriol anderseits in destillirtem Wasser zu lösen, beide Lösungen auf 500 C. C. zu bringen und unmittelbar vor dem Gebrauche gleiche Volumina beider Lösungen zu mischen. In diesem Falle kann eine vorzeitige Einwirkung und eine Reduction des Kupfersalzes nicht stattfinden. Die Flüssigkeit wird so warm erhalten, dass sie dem Kochen nahe bleibt. Die stark verdünnte, nur etwa 1 % Zucker enthaltende Zuckerlösung wird ihr sehr allmählich aus einer Bürette zugegeben, so dass dieselbe keine merkliche Abkühlung bewirken kann. Mit dem Zusetzen der Zuckerlösung wird so lange fortgefahren, bis die Kupferlösung entfärbt ist und keine Ausscheidung rothen Kupferoxydulpulvers mehr stattfindet.

Ein Mittel, das sicher anzeigt, wann die Fällung des Kupfers vollständig erfolgt ist, hat man in einer mit Salzsäure etwas angesäuerten Lösung von Blutlaugensalz: man stellt eine solche, in mehrere Uhrgläser vertheilt, neben den Kolben, worin die Probe vorgenommen wird, und nimmt aus demselben von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe einige Tropfen der Lösung, die man in die Blutlaugensalzlösung fallen lässt; so lange noch Kupfer gelöst ist, erfolgt ein rothbrauner Niederschlag. Hat man aber etwas zu viel Zuckerlösung zugesetzt, so benutzt man den ersten Versuch nur als Wegweiser zu einem zweiten, indem man jetzt, sobald man sich der im ersten Versuche gebrauchten Menge nähert, sehr sorgfältig mit weiterem Zugiessen von Zuckerlösung verfährt. Man kann aber das Blutlaugensalz auch entbehren, wenn man in einer weissen Porzellanschale kocht, in welcher man leicht an der graublauen Farbe die letzte Spur des Kupfersalzes erkennt.

Die Berechnung des Zuckergehaltes erfolgte bis jetzt nach der Voraussetzung, dass 1 Aequivalent Krümelzucker hinreicht, um 10 Aequivalente Kupfervitriol zu zerlegen. Das Aequivalent des Krümelzuckers ($C_6H_{12}O_6$) ist 180, 10 Aequivalente Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5H_2O$) entsprechen der Zahl 1247. Die Zahlen 1247 und 180 stehen aber im Verhältniss von 34,65 : 5. Daher wird 1 Liter der Kupferlösung (34,65 Grm. Kupfervitriol haltend) von 5 Grm. Traubenzucker zerlegt werden, und da der hundertste Theil eines Liters in dem Versuche diente, bedarf es

zu seiner Zerlegung 5 Centigrm. Traubenzucker; die gebrauchte Zuckermenge repräsentirt daher 5 Centigrm. Traubenzucker.

In neuerer Zeit ist jedoch von *Soxhelet* nachgewiesen worden, dass die Annahme, 1 Aequivalent Traubenzucker reducire 10 Aequivalente Kupferoxyd, unrichtig ist, dass vielmehr verschiedene Mengen von Dextrose bei gleichbleibenden Mengen von alkalischer Kupferlösung ein verschiedenes Reductionsvermögen besitzen, und zwar reduciren geringe Mengen Dextrose relativ stärker, als grössere Mengen. Oder von ein und derselben Menge Zucker wird um so mehr Kupferoxydul abgeschieden, je grösser das Quantum der zum Versuche genommenen Kupferlösung ist. Es folgt also auch daraus, dass bei der Einwirkung einer Zuckerlösung auf die Kupferlösung von beliebiger Concentration, die ersten Antheile der Zuckerlösung, welche zur Wirkung gelangen, mehr Kupferoxyd reduciren, als die folgenden und letzten Antheile. Das Titriren mit *Fehling*'scher Lösung giebt aber genaue Resultate, wenn die bei der Titrestellung angewendete Concentration der Lösungen auch bei den Untersuchungen genau inne gehalten wird, und wenn der Zusatz der Zuckerlösung beidemal auf dieselbe Art und Weise erfolgt, auch die Zeit des Kochens der Flüssigkeiten gleichlang bemessen wird.

Die Zuckerlösung, deren Gehalt nach dieser Methode bestimmt werden soll, muss so verdünnt sein, dass jedenfalls nicht mehr als 1 % Zucker darin enthalten ist. Anstatt nun wie oben angegeben zu verfahren, kann man auch folgendermaassen operiren, wobei man zu guten und zufriedenstellenden Resultaten gelangt. 25 bis 50 C.C. *Fehling*'scher Lösung werden mit dem 3- bis 4fachen Volumen Wasser versetzt, zum Kochen erhitzt und nun die 1procentige Zuckerlösung so lange zugesetzt, bis nach der eben angegebenen Probe die Reduction vollständig erfolgt ist. Man erfährt auf diese Weise nahezu die richtige Zuckermenge, welche zur Reduction erforderlich ist, wenn die Zuckerlösung auf einmal zugesetzt würde. Bei dem zweiten maassgebenden Versuche wird dieselbe Menge Kupferlösung mit der gleichen Wassermenge zum Kochen gebracht und nun die im ersten Versuche als nothwendig gefundene Zuckerlösung auf einmal zugesetzt, worauf dann die noch zur vollständigen Reduction fehlende Zuckerlösung vorsichtig zugefügt wird. Bei der Bestimmung des Zuckers in einer Flüssigkeit deren Zuckergehalt unbekannt ist, wird letzterer zuerst annähernd durch eine vorläufige Titration bestimmt und darnach die Verdünnung der *Fehling*'schen Lösung derart bemessen, dass nach Beendigung des Versuches das Gesammtflüssigkeitsquantum gleich demjenigen bei der Titrestellung ist. Man kann auch auf die angegebene Weise den Verbrauch an der zu bestimmenden Zuckerlösung für 25 bis 50 C.C. Kupferlösung bestimmen und darnach den Titre der letzteren mittelst einer Zuckerlösung von bekanntem und nahezu gleichem Gehalte wie derjenige der zu bestimmenden Lösung, nachträglich festsetzen. In

beiden angegebenen Fällen sind die Bedingungen für Titrestellung und Bestimmung der unbekannten Zuckerlösung dieselben.

An Stelle des Titrirverfahrens bestimmt *Scheibler* das durch die Zuckerlösung reducirte Kupferoxydul gewichtsanalytisch, und berechnet aus der gefundenen Kupfermenge den Zuckergehalt. Dieses Verfahren, welches von *Soxhlet* als nicht genau verworfen, von *Märker* und *Holdefleiss* jedoch empfohlen wird, muss gute Resultate geben, wenn nach den vorhin beim Titriren angegebenen Gesichtspunkten verfahren wird. Es liegt auf der Hand, dass die Richtigkeit des Titrirverfahrens nothwendigerweise auch die Richtigkeit der gewichtsanalytischen Methode einschliesst. Zudem können nach letzterer solche Flüssigkeiten untersucht werden, welche vermöge ihrer Farbe das Titrirverfahren entweder in Frage stellen oder doch sehr erschweren. Das bei der Operation ausgeschiedene Kupferoxydul wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und entweder als Kupferoxyd nach vorhergehender Oxydation mit Salpetersäure und Glühen oder als metallisches Kupfer nach der Reduction im Wasserstoffstrome bestimmt. Im letzteren, sehr empfehlenswerthen Falle filtrirt man nach *Soxhlet* am besten durch Asbestfilter unter Druck und bedient sich dazu gerader Chlorcalciumröhren, deren Kugeln zur Hälfte mit quergelegten Asbestfasern beschickt sind. 300 C. C. Flüssigkeiten können auf diese Weise in drei Minuten ohne den geringsten Verlust filtrirt werden. Grössere Mengen Flüssigkeit müssen im Wasserbade warm gehalten werden. Der im Asbestrohre gesammelte Niederschlag wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und sofort im geneigtliegenden Rohre durch Erhitzen über der Flamme im Wasserstoffstrome reducirt, welche Operation nach 10 Minuten beendigt ist.

Märker verfährt bei der gewichtsanalytischen Methode auf folgende Weise, bei welcher er sich der beiden bekannten Flüssigkeiten bedient, die aus 34,632 Grm. Kupfervitriol, resp. 63 Grm. Aetznatron mit 173 Grm. Seignettesalz, je in 1 Liter Wasser gelöst, dargestellt werden. Die beiden Lösungen sind also halb so concentrirt, wie die oben angegebenen. Bei dem Versuche werden je 25 C. C. derselben in ein mit einer 100 C.C. Marke versehenes Becherglas gebracht; mit der Zuckerlösung, die im Maximum 0,12 Grm. Dextrose enthalten darf, vermischt und nun bis zur 100 C.C. Marke mit Wasser versetzt. Das Becherglas wird hierauf 20 Minuten in das kochende Wasser eines Wasserbades gesenkt und alsdann das ausgeschiedene Kupferoxydul auf die oben angegebene Weise bestimmt. Folgende Tabelle giebt die Menge Zucker in Milligrammen an, welche den gefundenen Milligrammen Kupfer entsprechen. Durch Interpolation können dann leicht die Zwischenglieder der Reihe je nach den bei der Analyse gefundenen Kupfermengen berechnet werden.

Milligramm reducirtes Kupfer		Milligramm Dextrose
196	=	111,1
194,7	=	110
188,5	=	105
182	=	100
175,1	=	95
167,9	=	90
160,4	=	85
152,5	=	80
144,4	=	75
135,8	=	70
127,0	=	65
117,8	=	60
108,2	=	55
98,3	=	50

Man kann auch wie oben bei der Titrirmethode angegeben verfahren, d. h. durch einen vorläufigen Titrirversuch annähernd den Zuckergehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit bestimmen und alsdann Kupferlösung und Zuckerlösung im richtigen Verhältnisse, erstere jedoch im geringen Ueberschuss, zusammenbringen und mit so viel Wasser versetzen, dass die, bei der auf gleiche Weise vorgenommenen Werthbestimmung der Kupferlösung innegehaltene Concentration, genau erreicht wird. Die Mischung wird dann wie angegeben 20 Minuten im Wasserbade oder über der freien Lampe auf dem Drahtnetze 4 Minuten lang zum Kochen erhitzt und das ausgeschiedene Kupferoxydul auf bekannte Weise bestimmt.

Bei der Bestimmung des Milchzuckers haben *Rodewald* und *Tollens* gefunden, dass ähnliche Verhältnisse in Betreff der Concentration der Lösungen obwalten wie beim Traubenzucker, und dass auch abweichende Resultate erhalten werden, je nach Menge oder dem Ueberschuss der Kupferlösung und der Schnelligkeit, mit welcher man die Zuckerlösung in die alkalische Kupferlösung einfliessen lässt. Nach den beiden Beobachtern genügt zur Vollendung der Reaction ein vier Minuten langes Kochen auf dem Sandbade und es ergiebt sich aus ihren Versuchen weiter, dass 1 Mol. Milchzucker, auf einmal der 3- bis 4fachen verdünnten, nicht überschüssigen *Fehling*'schen Lösung zugesetzt, 7,4 bis 7,5 Atome Kupfer reducirt. (Die gewichtsanalytischen Bestimmungen ergaben mit 160 C. C. *Fehling*'scher Lösung, mit 2—5 Vol. Wasser verdünnt, für 1 Grm. Milchzucker die Zahl 7,47 Atome Kupfer für 1 Mol. Milchzucker. Die angewandte *Fehling*'sche Lösung war aus 34,639 Grm. Kupfervitriol und aus 60 Grm. Natronhydrat und 173 Grm. Seignettesalz, je zu 500 C. C. gelöst bereitet, hatte also die doppelte Concentration der *Märker*'schen Lösung.)

Bei der genauen Bestimmung des Milchzuckers in einer Flüssigkeit ist es also nöthig, durch einen Vorversuch annähernd den Zuckergehalt zu ermitteln, wodurch man auch das Wasserquantum erfährt, welches der *Fehling*'schen Flüssigkeit durch die Zuckerlösung hinzugebracht wird, und um wieviel also letztere noch verdünnt werden muss, damit am Ende des Versuches dieselbe ihr 3—4 faches Volumen Wasser enthalte.

Nach der obigen Zahl reducirt also 1 Mol. Milchzucker 7,47 Atome Kupfer und es entspricht dieses 6,7 mgrm Milchzucker für 1 C. C. *Fehling*'scher Lösung. Man erhält also ziemlich genau und für die meisten Fälle genügend das Gewicht des Milchzuckers in Milligrammen, indem man die angewandten C. C. Kupferlösung mit der Zahl 6,7 multiplicirt. Will man die Bestimmung gewichtsanalytisch ausführen, so berechnet man jetzt das nöthige Quantum der Lösungen, kocht 4 Minuten lang und bestimmt wie früher das ausgeschiedene Kupferoxydul als metallisches Kupfer. Das Gewicht desselben in Milligrammen mit 0,763 multiplicirt ergiebt die genauere Zahl für die Milligramme Milchzucker.



$$7{,}47\ Cu : C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 1 : x,$$
$$7{,}47 \times 63{,}2 : 360 = 1 : x;\ x = 0{,}763.$$

Rohrzuckerlösungen werden durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Schwefelsäure und 5 Wasser) oder durch 10 Minuten langes Erwärmen mit $^1/_{10}$ Volumen concentrirter Salzsäure im Wasserbade auf circa 68° zuerst in Glucose (Krümelzucker) umgewandelt, und dann, nach Sättigung der Schwefelsäure mit kohlensaurem Natron, ganz in der angegebenen Weise behandelt.

Das Nämliche hat mit Dextrin und Stärkemehl oder stärkemehlhaltigen Substanzen zu geschehen, wenn man auf diesem Wege diese beiden »Kohlenhydrate« bestimmen will. Mit Ausnahme des Milchzuckers sind übrigens diese Substanzen schwer in Glucose oder Fruchtzucker zu verwandeln und nur durch länger fortgesetztes Kochen ist dies möglich.

Nach *Sachsse* werden 2,5—3 Grm. bei 110° getrockneter Stärke in einem Kolben mit 200 C. C. Wasser und 20 C. C. Salzsäure am Rückflusskühler 3 Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt, wodurch die Umwandelung vollständig erfolgt. Die erhaltene farblose Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, auf 500 C. C. mit Wasser verdünnt und zur Zuckerbestimmung benutzt.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Rohrzucker neben Krümelzucker lässt sich das gleiche Verfahren auch anwenden.

Man unterwirft demselben zuerst die frische klare Zuckerlösung und erwärmt nicht höher als auf etwa 70° C. Bei dieser Temperatur wirkt der Rohrzucker noch nicht, oder nur äusserst wenig reducirend auf die Kupferlösung; man hat also auf diese Weise den Gehalt an Krümelzucker bestimmt. Zu einem zweiten Versuche wird die fragliche Lösung so wie angegeben worden, mit 5fach verdünnter Schwefelsäure gekocht oder

mit Salzsäure erwärmt, wodurch der Rohrzucker in Glucose umgewandelt wird. Der Unterschied des in beiden Bestimmungen gefundenen Zuckergehaltes entspricht dem Rohrzucker.

Statt *Fehling's* Lösung empfiehlt *C. Knapp* eine alkalische Cyanquecksilberlösung, die man darstellt durch Lösen von 10 Grm. Cyanquecksilber in Wasser, Zusetzen von 100 C.C. Natronlauge von 1,145 spec. Gew. und Verdünnen auf 1 Liter. Man giebt so lange Zuckerlösung zur Cyanquecksilberlösung, bis sich ein Tropfen der letztern auf ein, Schwefelammonium überdeckendes Papier gebracht, nicht mehr sofort bräunt. Die Berechnung des Zuckers erfolgt, leicht gestützt auf die Thatsache, dass 100 Theile Traubenzucker beim Kochen 400 Theile Cyanquecksilber reduciren. Da allfälliger Eisengehalt der angewandten Materialien leicht zu Fehlerquellen Anlass geben kann, empfiehlt *Mertens* eine bestimmte Menge Zuckerlösung auf überschüssige Cyanquecksilberlösung einwirken zu lassen, und nach Erkalten den unzersetzt gebliebenen Theil derselben mit Cyankalium zurückzutitriren.

Sachsse benutzt eine alkalische Lösung von Iodquecksilber in Iodkalium, die nach *Heinrich* bereitet wird durch Auflösen von 18 Grm. Quecksilberiodid, 25 Grm. Iodkalium und 10 Grm. Aetzkali zu einem Liter. Beim Titriren lässt man die Zuckerlösung zu der siedenden Quecksilberlösung fliessen, und zwar so langsam, dass letztere nicht aus dem Sieden kommt. Die Endreaction wird erkannt, dass ein Tropfen der Flüssigkeit mit einer alkalischen Zinnoxydullösung keine braune Fällung mehr giebt. 40 C.C. der Lösung enthalten 0,72 Grm. Iodquecksilber und entsprechen nach *Sachsse* 0,150 Grm. Traubenzucker. Rohrzucker ist nach *Heinrich* ohne Einfluss auf die Lösung, und es kann somit der Traubenzucker neben Rohrzucker mit der Quecksilberlösung bestimmt werden.

Ausser den Methoden von *Fehling* und *Knapp* sind eine Reihe anderer vorgeschlagen worden, ohne jedoch sich allgemeiner Aufnahme erfreut zu haben. So wendet z. B. *J. Löwe* statt der *Fehling*'schen Lösung Glycerin-Kupferoxyd-Natronlösung an, während *Riffart* den Traubenzucker einer Lösung durch die Menge Eisenoxydhydrat bestimmt, welche er an Ausfällung durch Ammoniakzusatz zu einer Eisenlösung bekannten Gehaltes hindert; oder es wird das Kupferoxydul gewaschen und bestimmt, wie z. B. nach *Moser* durch Oxydation desselben mit Eisenchlorid und Titriren des entstandenen Eisenchlorürs mit Chamäleon, wobei 1 C.C. Normalchamäleon 0,00393 Grm. Traubenzucker entspricht.

§ 156. **Untersuchung des Rohrzuckers auf die gewöhnlich darin vorkommenden Beimengungen.**

Der Rohrzucker des Handels, sowohl der Colonialzucker als der aus Runkelrüben, ist nie rein, sondern enthält wechselnde Mengen von Feuchtigkeit, färbenden, gummi- und eiweissartigen Stoffen, Reste von Zellgewebe, Sand oder erdige Theile, lösliche Salze, wenig Syrupzucker;

ferner, besonders der Colonialzucker, gewisse Säuren, durch Zersetzung des Zuckers entstanden; dann der Rübenzucker besonders Zuckerkalk. *Peligot* sagt über diese Beimengungen, dass ein Theil derselben keinen anderen Einfluss habe, als dass er den Zuckergehalt verringere, ein anderer aber namentlich die gelösten Mineralsalze, bei der Weiterverarbeitung des Zuckers, dessen Krystallisirbarkeit beeinträchtige und beträchtliche Zuckermengen in die Melasse führe. Deswegen sei der Werth einer Sorte Rohzucker durchaus nicht proportional dem Zuckergehalte, und es reiche dessen Bestimmung allein nicht aus.

Sein Verfahren ist folgendes:

1) Er bestimmt das Wasser durch Abwägen von 10 Grm. Rohzucker und Zerreiben und Trocknen in dem Trockenkasten, bei einer Temperatur von 110°, bis kein Gewichtsverlust mehr erfolgt.

2) Zur Bestimmung von Sand, erdigen Theilen sowie unlöslichen organischen Stoffen, z. B. der Zellsubstanz, wird eine abgewogene Zuckermenge in Wasser gelöst, durch ein abgewogenes Filter filtrirt, dieses ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Nur Colonialzucker enthält solche mechanische Beimengungen, wogegen der Rübenzucker manchmal kohlensauren Kalk, durch Einfluss der Kohlensäure auf den Läuterungskalk entstanden, enthält, und auf dem Filter zurücklässt.

3) Die eiweiss- oder gummiartigen und färbenden Stoffe werden mit einer Lösung von Bleiessig gefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen, sodann in einem Schälchen erhitzt und wieder gewogen, wodurch man den Gehalt an organischer Materie erfährt.

4) Der Gehalt an mineralischen Salzen wird ermittelt durch Einäschern von 2 — 2,5 Grm. Zucker in einer Platinschale in einer Muffel oder über der freien Flamme, wobei anfangs gelinde und erst zuletzt starke Hitze zu geben ist.

Scheibler befeuchtet den Zucker vorher mit reiner, concentrirter Schwefelsäure, wodurch die Verkohlung rascher erfolgt. Wegen des starken Aufblähens der Masse und der lebhaften Gasentwickelung wird anfangs gelinde, später stärker erhitzt und die Veraschung in einer Muffel vorgenommen, die zu diesem Zwecke passend aus einem Platinbleche gebogen wird. Wegen des höheren Atomgewichtes der Schwefelsäure, gegenüber demjenigen der Kohlensäure und des Chlors, fällt die Aschenbestimmung nach der *Scheibler*'schen Methode zu hoch aus, und zwar nach vielfachen Versuchen um beiläufig 10%. Von dem gefundenen Aschengehalte muss also der 10. Theil subtrahirt werden.

Die Ergebnisse der obigen vier Bestimmungen werden auf die gleiche Zuckermenge bezogen, zusammengezählt und das, was am Gewichte des angewandten Zuckers fehlt, giebt den Gehalt an reinem Zucker (wobei freilich die nicht krystallisirbaren Zuckertheile noch nicht bestimmt sind).

Bestimmung des krystallisirbaren Zuckerantheiles im Rohzucker. (Raffinationswerth oder Rendement.)

Eine die Praxis am nächsten berührende Frage in Betreff des Werthes einer Rohzuckersorte ist wohl die: wie viel krystallisirter Zucker lässt sich bei gut geleiteter Raffination daraus gewinnen? *Payen* bringt, um den krystallisirten Zucker auszuscheiden, 15 Grm. des zu prüfenden feinzerriebenen Rohzuckers mit 4 C.C. Weingeist von 95° in einen Glascylinder, an dessen unterem Ende ein $36^1/_2$ C.C. enthaltender Raum in 100 gleiche Theile abgetheilt ist (15 Grm. reinen, feingepulverten Rohzuckers sollen den Raum von $36^1/_2$ C.C. einnehmen). Zu diesem Zucker und Alkohol werden 15 C.C. einer Probeflüssigkeit zugesetzt, die aus 800 C.C. Weingeist von 85% und 40 C.C. starker Essigsäure mit 40 Grm. reinen Zuckers dargestellt ist. Diese wird gesättigt erhalten durch Einhängen von Säckchen mit Candiszucker, und es ist bei den Versuchen jeder bedeutende Temperaturwechsel zu vermeiden. Durch Schütteln der 15 Grm. Rohzucker und 15 Grm. Probelösung erhält man eine mehr oder minder gefärbte Flüssigkeit, aus deren Farbentiefe man auf die Menge färbender Bestandtheile schliessen kann; durch gelindes Aufstossen des Glascylinders sammelt sich das Zuckerpulver am unteren Theil des Gefässes, und die Procente, die es von dem Raume von $36^1/_2$ C.C. einnimmt, entsprechen den Procenten gewinnbaren krystallisirten Zuckers im Rohzucker. Anstatt des jedenfalls weniger genauen Messens des ausgeschiedenen Zuckers kann dieser begreiflich durch Wägen bestimmt werden; bei sehr unreinen Zuckersorten ist zu rathen, ein zweitesmal Probeflüssigkeit aufzugiessen, welche die färbenden Theile und den Syrup löst, den krystallisirten Zucker aber ungelöst lässt.

Nach dem von *Scheibler* angegebenen Verfahren der Bestimmung des Raffinationswerthes wird der Zucker nach einander mit folgenden Flüssigkeiten ausgewaschen:

a) Alkohol von 85—86% Tralles, welcher mit reinem Zucker vollständig gesättigt ist, und dem pro Liter 50 C.C. Essigsäure zugesetzt sind.

b) Alkohol von 92% mit Zucker gesättigt.

c) Alkohol von 96% mit Zucker gesättigt.

d) Absoluter Alkohol.

e) Absoluter Alkoholäther aus gleichen Raumtheilen beider bereitet.

Die Flüssigkeiten **a. b. c.** werden in zweihalsigen Flaschen aufbewahrt, deren Wandungen mit Zuckerkrystallen bekleidet sind. Die Flüssigkeiten in **d. e.** werden über trockenem, gestossenem Zucker aufbewahrt, der sich auf dem Boden derselben befindet; durch ein Chlorcalciumrohr, in dem einen Halse der Flasche angebracht, wird jede Spur von Wasser ferngehalten. Durch den andern Hals der Flasche steht dieselbe mit einem Heber in Verbindung, welcher mit Candiskrystallen gefüllt ist, und mit Hülfe dessen die Flüssigkeit aus der Flasche genommen werden kann.

Das Auswaschen des Zuckers erfolgt in einem 50 C.C. fassenden Kölbchen, welches mit einer Marke versehen ist, und zwar durch ein unten erweitertes Saugrohr, welches mit einem dicken Filzpfropfen versehen ist und durch welches die Flüssigkeiten, nachdem sie eingewirkt haben, abgesaugt werden können, ohne dass Zuckertheilchen mit fortgeführt werden. Bei der Ausführung des Versuches werden 13,024 Grm. Zucker gehörig zerkleinert unter Anwendung einer neusilbernen Schale mit Schnabel und eines ebensolchen Trichters in das Auswaschkölbchen gebracht. Man giebt zuerst 25 C.C. der Lösung **e.** zu, um den in der Feuchtigkeit des Zuckers gelösten Antheil desselben niederzuschlagen und saugt nach 15 Minuten langem Stehen ab. Hierauf wird dasselbe Volumen von **d.** zugegeben und ebenfalls nach 15 Minuten abgesaugt, wodurch der Zucker vollständig von Wasser befreit wird. Auf **d.** folgen in Zwischenzeiten von 2 Minuten **c. b.** und **a.** der Reihenfolge nach, wobei **a.** die eigentliche Auswaschflüssigkeit für die melassebildenden Stoffe ist, diese sämmtlich aufnimmt und den krystallisirten Zucker im reinen raffinirten Zustande zurücklässt. Mit **a.** bleibt der Zucker 30 Minuten in Berührung und wird dann mit neuen Mengen derselben Lösung so oft (gewöhnlich 3 — 4 Mal 30 Minuten lang) ausgewaschen, bis letztere ungefärbt bleibt. Die Lösung von **a.** wird dann durch **b.**, **b.** durch **c.** und **c.** schliesslich durch **d.** verdrängt, worauf der Zucker im Kölbchen durch Trocknen im Wasserbade unter gleichzeitigem Luftdurchsaugen von den letzten Antheilen des absoluten Alkohols befreit und vollständig getrocknet wird. Meistens bleibt der Zucker in ganz reinen glänzenden Krystallen zurück, wenn ein guter Rohzucker vorlag; bei Nachproducten kommt es aber vor, dass derselbe dunkel gefärbt ist. In diesem Falle wird das Saugrohr aus dem Kölbchen entfernt, der anhaftende Zucker mit Wasser in dasselbe gespült und durch weiteren Zusatz der Zucker gelöst. Nachdem dann die Lösung durch Hinzufügen von wenig Bleiessig- und Alaunlösung geklärt worden ist, wird bis zur 50 C.C. Marke aufgefüllt, filtrirt und die klare Flüssigkeit im 200-Millimeterrohre polarisirt. Die erhaltenen Grade geben direct die Procente Zucker an, welche durch die Raffination zu erzielen sind.

Bei der wiederholten Ausführung des eben beschriebenen Verfahrens hat sich ergeben, dass der erhaltene Zucker fast stets nahe 100° polarisirt. Aus diesem Grunde hat *Scheibler* vorgeschlagen, den erhaltenen Zucker zu 50 C.C. zu lösen, das spec. Gewicht der Lösung zu bestimmen und daraus den Procentgehalt derselben zu berechnen. Aus der gefundenen Menge Zucker und derjenigen, welche in Arbeit genommen wurde, ergiebt sich der Raffinationswerth. Bei dieser Methode ist darauf zu sehen, dass das spec. Gewicht sehr genau bestimmt wird, indem eine Differenz in den spec. Gewichten von 0,001 eine Zuckerdifferenz von 1 % im Gefolge hat.

Mittel zur Erkennung verschiedener Zuckerarten in

Gemischen und einiger anderer an Zuckerarten vorkommenden Verfälschungen.

Die häufigsten Verfälschungen sind Zusätze von Krümelzucker zu Rohrzucker. Zwar kann es nicht vorkommen, dass raffinirter Rohrzucker in Broten mit Krümelzucker verfälscht werde, dagegen geschieht dies beim Rohzucker und dem sogenannten Koch- und Farinzucker, und endlich hauptsächlich der vom Rohzucker kommende Syrup wird vielfach mit Stärkezuckersyrup gemischt.

Folgende Reactionen werden empfohlen, um diese Verfälschungen zu entdecken. Kaum einer derselben möchte für sich allein die Bedeutung eines entscheidenden Merkmales zukommen, während das Zutreffen mehrerer derselben als Mittel einen Schluss zu ziehen nicht zu verwerfen ist.

1) Wird eine concentrirte Rohrzuckerlösung mit reinem geschmolzenem Aetzkali versetzt, bis zum Sieden erhitzt, mit Wasser verdünnt und dann einige Tropfen einer Auflösung von Kobaltchlorid zugefügt, so entsteht sogleich ein blauvioletter Niederschlag, der nach längerem Stehen grünlich wird. Stärkezuckerlösungen geben verdünnt gar keine, mehr concentrirt schmutzig hellbraune Niederschläge, wenn sie der gleichen Behandlung unterworfen werden, und wenig Stärkezucker, dem Rohrzucker zugesetzt, ist im Stande die genannte Reaction zu verhindern. Auf Rohrzuckersyrup und Stärkezuckersyrup passt diese Reaction nicht. Milchzucker verhält sich wie Krümelzucker.

2) Man setzt zu dem zu prüfenden Zucker (auch Syrupe lassen sich auf diese Weise prüfen) ungefähr die Hälfte seines Gewichtes concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen und bei Vermeidung starker Erhitzung. Nach halbstündigem Stehen verdünnt man mit Wasser, filtrirt, reibt das Filtrat mit kohlensaurem Baryt zusammen und filtrirt aufs Neue. Zeigt das Filtrat Barytgehalt (erkennbar durch einen Zusatz von Schwefelsäure), so soll dies nach *Reich* die Gegenwart von Krümelzucker in der Rohrzuckerprobe beweisen. Das Verfahren gründet sich auf die Existenz der Zuckerschwefelsäure, die sich beim Zusammenbringen von Schwefelsäure und Krümelzucker bildet, während Rohrzucker von Schwefelsäure zerstört wird. Die Zuckerschwefelsäure giebt ein lösliches Barytsalz, darum gilt der Nachweis von Baryt im Filtrate als Beweis ihres Vorhandenseins. *Herzog* bemerkt indess zu diesem Verfahren, dass auch reiner Rohrzucker, der mit Schwefelsäure Ameisensäure bilde, Veranlassung zu löslichen Barytsalzen geben könne, weshalb die Methode nicht ganz zuverlässig sei.

3) Wenn es sich um den Nachweis von Stärkezucker oder Stärkesyrup handelt, so giebt ein Blick auf dessen gewöhnlichste Darstellungsart ein Mittel zu dessen Erkennung an die Hand. Bei weitem am häufigsten wird er ja durch Schwefelsäure, die nachher mit Kalk abge-

stumpft wird, gewonnen. Wird ein Syrup oder eine Zuckerlösung filtrirt und dem Filtrate ein lösliches Barytsalz zugesetzt, so entsteht wegen des nie fehlenden Gypsgehaltes in solchem Stärkezucker ein starker Niederschlag. Dass Stärkezucker oder Syrup mit Malz (Diastase) gemacht auf diese Weise nicht nachgewiesen werden kann, bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung.

Der im Handel vorkommende und aus Stärke und Schwefelsäure bereitete Traubenzucker in fester und Syrupform enthält zwischen 16 und 20% unvergährbare Substanzen, die, wie schon früher bei der Untersuchung des Weines und der Prüfung desselben auf Traubenzucker hervorgehoben wurde, die Polarisationsebene des Lichtes ungleich stärker, als der reine Traubenzucker nach rechts drehen. Aus diesem Grunde können diese käuflichen Traubenzucker nicht durch Polarisation auf ihren Gehalt geprüft werden, sondern müssen mit Hülfe der *Fehling*'schen Lösung bestimmt werden. Wird daher ein mit Stärkezucker oder Syrup vermischter Rohrzucker mit Hefe versetzt der Gährung unterworfen, so bleiben die rechtsdrehenden, nicht vergährbaren Substanzen unverändert, und können an der Ablenkung des polarisirten Lichtes erkannt werden. Während reine Rohr- und Traubenzuckerlösungen vollständig vergähren, und nach der Gährung das polarisirte Licht nicht mehr beeinflussen, drehte nach *Neubauer* eine Lösung von Stärkezucker von nahezu 10% vor der Gährung in dem 200-Millimeterrohre 14,9° und nach der Gährung nur 4,65°. Dampft man die vergohrenen Traubenzuckerlösungen ein, so resultirt ein brauner Syrup von widerlichem Geschmack, der die vorhin angedeuteten rechtsdrehenden Körper enthält. *Neubauer* fand im Mittel aus 13 verschiedenen Analysen von Traubenzuckersorten: Vergährbaren Zucker 61,08%, unvergährbare Substanzen 20,54%, Asche 0,34% und Wasser 18,04%.

4) Rohrzucker verbindet sich mit Alkalien ohne merkliche Färbung, Krümelzucker wird aber unter starker Bräunung zerlegt. Die Proben geschehen mit nicht allzu concentrirten Lösungen von Aetzkali oder Aetznatron bei Kochhitze, 1 Theil Zucker auf 2 Theile Kalilauge von 3% Kaligehalt. Durch Kochen, das nur 2 Minuten dauert, wird Rohrzuckerlösung hellgelb, Traubenzuckerlösung braun gefärbt.

5) Nur auf Stärkezucker, d. h. auf Krümelzucker, der aus Stärkemehl gemacht ist, nicht auf Traubenzucker oder Zucker aus Kastanien z. B. anwendbar ist die Probe von *Reich*: den Syrup mit doppeltem Wasservolum zu verdünnen und in absoluten Weingeist zu tröpfeln, bis der etwa gebildete Niederschlag beginnt sich wieder zu lösen. Der Stärkezucker enthält gewöhnlich noch etwas Dextrin, welches in Weingeist unlöslich ist. Gyps findet sich ebenfalls im Niederschlage, wenn dieser (vergl. Probe 3) im Stärkezucker sich findet.

6) Wird Rohrzuckersyrup mit einer heissgesättigten Lösung von doppeltchromsaurem Kali zum Kochen erhitzt, so erfolgt lebhafte

Gasentwickelung, und die Flüssigkeit wird rein grün. Krümelzucker oder Stärkesyrup werden unter gleichen Umständen nicht verändert. Ein Gemisch beider, nur $^1/_8$ oder $^1/_{10}$ Stärkezucker enthaltend, zeigt nicht die Farbenänderung, sondern höchstens gelbliche oder grünbraune Färbung.

7) Das Mittel zur quantitativen Bestimmung von Krümelzucker neben Rohrzucker, von welchem im vorhergehenden Paragraph gehandelt ist, die alkalische Kupferlösung, kann auch zur Erkennung des Krümelzuckers in Rohrzuckerlösung dienen. Werden einige C.C. derselben verdünnt und mit einer Lösung von Krümelzucker zusammengebracht und höchstens bis auf 70° C. erwärmt, so wird rothes Kupferoxydul niedergeschlagen, während eine reine Rohrzuckerlösung dies erst bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur bewirkt. Nur solcher Rohrzucker, der längere Zeit für sich stärkerer Erhitzung ausgesetzt worden (Gerstenzucker), zeigt ein ähnliches Verhalten wie der Krümelzucker.

8) *Mulder* bringt in ein Probirröhrchen die wässerige Lösung von Indigblau und Schwefelsäure, dann die Flüssigkeit, die auf Traubenzucker untersucht werden soll, kocht und setzt dann tropfenweise kohlensaures Natron zu, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch ist, sie wird bei Gegenwart von Traubenzucker entfärbt, durch Rohrzucker nicht. Es ist zu dieser Methode jedoch zu bemerken, dass nach *E. Schär* nicht nur Traubenzucker, sondern auch Fruchtzucker, Milchzucker und Mannit, letztere beiden besonders energisch Indigo reduciren, ebenso auch Dextrin, während Stärke und Gummi sich wie Rohrzucker verhalten.

9) Als Reagens auf Fruchtzucker in Rohrzucker empfiehlt *E. Icery* eine Mischung von $^1/_2$ C.C. schwacher Kupfervitriollösung mit 25 C.C. concentrirter Natronlauge, die gut vor Ammoniak zu schützen ist. Giebt man zur Zuckerlösung $^1/_3$ ihres Volumens an alkalischer Kupferlösung zu, so wandelt vorhandener Fruchtzucker nach 2 — 3 Minuten die tiefblaue Lösung in Violettroth um.

10) Um in Rohrzucker, Milchzucker oder Dextrin wenig Traubenzucker zu erkennen, wendet *Barfoed* folgende Lösung an: 1 Theil neutrales essigsaures Kupfer wird in 15 Theilen Wasser gelöst, hiervon je 200 C.C. mit 5 C.C. Essigsäure von 38 % versetzt, so dass die Kupferlösung circa 1 % freie Säure enthält. Der Zuckerlösung giebt man einige Tropfen obiger Flüssigkeit zu, kocht wenige Augenblicke und lässt 1 — 2 Stunden stehen. Ist Traubenzucker vorhanden, wird sich Kupferoxydul ausgeschieden haben.

11) Kocht man eine Trauben- oder Milchzucker haltende Flüssigkeit mit 5 C.C. eines Gemisches concentrirter Bleiessiglösung mit verdünnter Lösung von krystallirtem Grünspan, so färbt sich die Flüssigkeit gelb bis orange und scheidet nach einiger Zeit einen ebenso gefärbten Niederschlag aus. Rohrzucker wirkt auf dies Reagens nicht ein.

12) Einige Tropfen weinsaurer Wismuthlösung (dargestellt durch Fällen von Wismuthnitrat mit Kalilauge und Lösen des Niederschlages

mit Weinsäure unter mässigem Erwärmen) zu Traubenzuckerlösung gegeben und gekocht, bewirken Ausscheidung von schwarzgrauem metallischem Wismuth, während Rohrzucker diese Reaction nicht zeigt.

13) Eine Lösung von Traubenzucker, Fruchtzucker oder Milchzucker mit Natron auf 90° erwärmt färbt sich gelb, auf Zusatz von Pikrinsäure (1 Theil in 250 Theilen Wasser) sodann blutroth. Rohrzucker und Mannit zeigen diese Reaction nicht.

14) Um einen allfälligen Gehalt von Dextrin im Zucker zu erkennen, giebt *Scheibler* folgende Reactionen an: Beim Zumischen von 4 Volumen Alkohol (90—95%) zu einer Lösung von 13 Grm. Zucker in 60 Grm. Wasser macht eine entstehende Trübung die Gegenwart von Dextrin wahrscheinlich; färbt sich ausserdem die Zuckerlösung mit einigen Tropfen Iodlösung (1,5 Grm. Iodkalium und 1 Grm. Iod in 1 Liter Wasser) wein- oder purpurroth, so ist Dextrin sicher nachgewiesen.

Ob ein Rohrzucker aus Zuckerrohr oder Runkelrüben abstamme, ist eine Frage, die nicht selten aufgeworfen wird. Die Härte, Durchscheinenheit, das grössere Korn des Zuckerrohrzuckers geben häufige Anhaltepunkte zur Unterscheidung; jedoch ist bekannt genug, dass es Sorten beider Zuckerarten giebt, die durch kein äusseres Merkmal unterscheidbar sind, was ganz natürlich ist, da reiner Rohrzucker und reiner Runkelrübenzucker identisch sind. Bei dem Mangel zureichender Unterscheidungszeichen mag folgende Notiz hier am Platze sein. Indigschwefelsaures Kali (Indigcarmin) kann nach der Beobachtung von Conditoren mit concentrirten Lösungen von Rübenzucker nicht stark genug erwärmt werden, um die zum Erstarren nöthige Consistenz zu erhalten, ohne sich zu entfärben. Mit Rohrzuckerlösung erträgt dasselbe die nöthige Temperatur ganz leicht. Es ist wahrscheinlich, dass dies Verhalten auf Gehalt des Rübenzuckers an salpetersauren Salzen, die sich in dieser Temperatur zu zersetzen anfangen, zurückzuführen ist.

§ 157. Der Vollständigkeit halber geben wir im Folgenden eine kurze Uebersicht der Haupteigenschaften übriger Zuckerarten. Da zur Erkennung derselben das Verhalten gegen polarisirtes Licht eine wichtige Rolle spielt, so geben wir dasselbe stets an als sogenannte specifische Drehkraft oder Rotationsvermögen der betreffenden Zuckerart. Man versteht darunter diejenige Ablenkung der Polarisationsebene, welche eine Flüssigkeitsschicht von 100 mm Länge und von der hypothetischen Dichte von 1,000 ausüben würde. Die angegebenen Ablenkungswinkel beziehen sich auf das homogene gelbe Licht. Die specifische Drehkraft des Rohrzuckers beträgt 66,5° rechts und für die nämliche Quantität Rohrzucker nach der Inversion 28° links bei 17,5° C.

1) Traubenzucker (Dextrose, Glukose), $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$, wenn aus Wasser krystallisirt, frei von Krystallwasser, wenn aus Alkohol krystallisirt. Direct gährungsfähig, reducirt *Fehling*'s Lösung. Rotations-

vermögen (auf wasserfreien Traubenzucker bezogen) 58,7° rechts. Kalkverbindung löslich in Wasser.

2) Fruchtzucker (Levulose), $C_6H_{12}O_6$. Nicht krystallisirbar, direct gährungsfähig, reducirt *Fehling*'s Lösung. Rotationsvermögen: 106° links bei 15° C. Kalkverbindung unlöslich in Wasser.

3) Milchzucker (Lactose), $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Nicht direct gährungsfähig, reducirt *Fehling*'s Lösung schon in der Kälte. Wird durch verdünnte Säuren in Galactose $C_6H_{12}O_6$ umgewandelt. Rotationsvermögen: 53° rechts nach dem Kochen der Lösung während einiger Minuten.

4) Galactose, $C_6H_{12}O_6$. Direct gährungsfähig, reducirt *Fehling*'s Lösung. Bildet mit Kochsalz keine Doppelverbindung (Unterschied von Traubenzucker). Bildet bei Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure. Rotationsvermögen: 83,3° rechts.

5) Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$. Nicht direct gährungsfähig, reducirt *Fehling*'s Lösung nicht. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker und Eukalin. Rotationsvermögen: 102° rechts.

6) Melizitose (Lärchenzucker), $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Nicht direct gährungsfähig, reducirt *Fehling*'s Lösung nicht. Geht bei Kochen mit verdünnten Säuren völlig in Traubenzucker über. Rotationsvermögen: 94,1° rechts.

7) Mycose (Trehalose), $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. Verhält sich gegen Hefe, *Fehling*'s Lösung und Säuren wie Melizitose. Rotationsvermögen: 220° rechts.

8) Sorbin, $C_6H_{12}O_6$. Nicht gährungsfähig; reducirt *Fehling*'s Lösung, wird von Säuren nicht verändert. Rotationsvermögen: 46,9° links.

9) Eucalin, ($C_6H_{12}O_6$. Nicht gährungsfähig, reducirt *Fehling*'s Lösung nicht, von Säuren und Alkalien zersetzbar, ohne gährungsfähigen Zucker zu bilden. Rotationsvermögen: 65° rechts.

10) Inosit, (Phaseomannit). $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. Nicht gährungsfähig, reducirt *Fehling*'s Lösung nicht, von verdünnten Säuren unverändert. Optisch inactiv. Seine wässerige Lösung mit Salpetersäure beinahe zur Trockne verdampft, mit Ammoniak und etwas Chlorcalcium übergossen und wieder verdunstet, giebt sich noch bei starker Verdünnung durch lebhaft rosenrothe Färbung zu erkennen.

11) Mannit, $C_6H_{14}O_6$. Nicht gährungsfähig, reducirt *Fehling*'s Lösung nicht. Löslich in Alkohol. Schmelzpunkt 160°. Optisch inactiv.

12) Dulcit, (Melampyrin) $C_6H_{14}O_6$. Gegen Hefe, *Fehling*'s Lösung und polarisirtes Licht wie Mannit. Dagegen fast unlöslich in Alkohol. Schmelzpunkt 190°.

§ 158. **Honig.** Der Bienenhonig besteht zum grösseren Theile aus Traubenzucker (Dextrose) mit schwankenden Mengen von Rohrzucker und Fruchtzucker. Daneben enthält derselbe geringe Quantitäten einer oder mehrerer freier Säuren, und aromatische Substanzen, welche von den Blumen herrühren mögen, denen der Honig seinen Ursprung verdankt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass verschiedene Honigsorten, auch wenn keinerlei Zusatz angegeben wurde, nicht gleichen Zuckergehalt haben. Um die Werthbestimmung des Honigs vorzunehmen, könnten mehrere der oben für Zucker angegebenen Methoden dienen.

Das specifische Gewicht des Honigs an und für sich ist seiner Zähflüssigkeit wegen, die eine vollkommene Entfernung von Luftbläschen, ein leichtes Einsinken der Senkspindeln u. s. w. nicht zulässt, nicht gut ausführbar. Wird aber ein gewisses Gewicht Honig mit seinem doppelten Gewichte Wasser innig gemischt, so erhält man eine zu derartigen Versuchen wohlgeeignete Flüssigkeit. Der Gehalt an Zucker, der dem gefundenen specifischen Gewichte entspricht, ergiebt sich aus den saccharimetrischen Tabellen (siehe Cap. XXVII. Bier, Tabelle S. 690). Diese Methode ist für die meisten Zwecke hinlänglich genau.

Die Kupferprobe lässt sich mit Honig ganz wie mit Fruchtzuckerlösungen ausführen; dass auch hierzu starke Verdünnung nöthig ist, bedarf nach dem Obigen keiner Bemerkung. Durch eine dieser Proben lässt sich indirect auf eine den Werth des Honigs ändernde Substanz, die wohl diejenige ist, die man am häufigsten in betrügerischer Absicht zugesetzt findet — das Wasser, ein Schluss ziehen.

Dextrin wird zunächst durch seine Unlöslichkeit in Weingeist von etwa 80% erkannt. Der nach dem Uebergiessen des Honigs mit einem solchen Weingeiste und Erwärmen bleibende Rückstand ist zu sammeln, auszuwaschen und näher zu untersuchen.

Eingetrocknet, mit Kalkpulver gemengt und erhitzt, werden ammoniakalische Dämpfe entwickelt, wenn Leim zugegen war. Der Rückstand der alkoholischen Lösung mit wenig Wasser übergossen, zum Kochen erhitzt und wieder erkalten gelassen wird gelatinös erscheinen, wenn Leim vorhanden war.

Derselbe wird sich weder in kaltem noch heissem Wasser ganz lösen, wenn Tragantschleim, Quittenschleim oder ähnliches dem Honig zugesetzt gewesen ist.

Stärkezucker hält gewöhnlich etwas Dextrin sowie schwefelsauren Kalk und die nicht vergährbaren, stark rechtsdrehenden Körper; er wird auf gleiche Weise, wie im vorangehenden Paragraph bei der Untersuchung der Verfälschung der Zucker und Syrupe angegeben ist, gefunden. Das Gleiche gilt natürlich auch von Stärkezuckersyrup, welcher besonders reich an den nicht vergährbaren Substanzen ist und an deren starker Rechtsdrehung leicht erkannt werden kann.

Melasse oder »holländischer Syrup« kann zuweilen namentlich beim Erwärmen an dem eigenthümlich brenzlichen Geruche erkannt werden, doch ist dies Merkmal unsicher.

Nach *Gottlieb* ist das zuverlässigste Kennzeichen des letztern sein grösserer Aschengehalt und in der Asche der beträchtliche Gehalt an Kochsalz. Abwägen einiger Gramm des fraglichen Honigs, portionenweises Eintragen in ein Platinschälchen unter Erhitzung bis zur Verkohlung, Ausziehen der Kohle mit verdünnter Salpetersäure, Zusatz von einigen Tropfen salpetersaurer Silberlösung zu der filtrirten Lösung wird bei reinem Honig kaum eine Trübung, bei Zusatz von Melasse einen flockigen weissen, am Lichte sich schwärzenden Niederschlag bewirken.

Stärkemehl oder Mehl bleiben beim Lösen des Honigs in Wasser sowohl als in Weingeist zurück. Beide zeigen die Iodreaction, — Bläuung durch Befeuchten mit weingeistiger Iodlösung. Wie Mehl und Stärkemehl unterschieden werden, siehe im nachfolgenden Capitel.

§ 159. Das **Glycerin** lässt sich in jedem Verhältnisse mit Wasser mischen. Im reinsten Zustande hat es ein spec. Gewicht von 1,26—1,27 (30,5° Bé.) und ist krystallisirbar. Die Krystalle schmelzen bei 20° C. Es kommt vielfach mit Wasser gemischt vor, wodurch sein spec. Gew. verringert wird. Hierauf stützen sich Tabellen zur Beurtheilung des Wassergehaltes im Glycerin. Wir lassen hier zwei solche Tabellen folgen: die erste für beliebige Gemische von Glycerin und Wasser, die zweite für das jetzt beinahe ausschliesslich im Handel vorkommende concentrirte Glycerin geltend. Das Glycerin zeigt die Eigenthümlichkeit, bei einem Wassergehalte von nur einigen Procenten, selbst bei —36° C. noch nicht zu erstarren und wird es daher zur Darstellung hydraulischer Verschlüsse bei Apparaten benutzt, welche Winterkälte aushalten müssen, wie z. B. Gasuhren. Es sind daher in der ersten Tabelle die Gefrierpunkte der Gemische von Wasser und Glycerin angegeben.

Spec. Gew.	Gewichtsprocent Glycerin		Gefrierpunkt
1,024	10		— 1° C.
1,051	20		— 2,5 -
1,075	30		— 6,2 -
1,105	40		—17,2 -
1,117	45		—26,2 -
1,127	50		—32,0 -
1,159	60	unter	— 35,0 -
1,179	70	unter	— 35,0 -
1,204	80	unter	— 35,0 -

Specifisches Gewicht	Grade nach Beaumé[1]	Grade nach Beaumé[2]	Wasser in 100 Thln.	Specifisches Gewicht	Grade nach Beaumé[1]	Grade nach Beaumé[2]	Wasser in 100 Thln.	Specifisches Gewicht	Grade nach Beaumé[1]	Grade nach Beaumé[2]	Wasser in 100 Thln.
1,2640	31,2	30,2	0,0	1,2440	29,5	28,4	7,5	1,2255	27,6	26,6	14,5
1,2625	31,0	30,0	0,5	1,2427	29,3	28,2	8,0	1,2242	27,4	26,5	15,0
1,2612	30,9	29,9	1,0	1,2412	29,2	28,1	8,5	1,2230	27,3	26,4	15,5
1,2600	30,8	29,8	1,5	1,2400	29,0	28,0	9,0	1,2217	27,2	26,2	16,0
1,2580	30,7	29,7	2,0	1,2390	28,9	27,9	9,5	1,2202	27,0	26,1	16,5
1,2572	30,6	29,6	2,5	1,2375	28,8	27,8	10,0	1,2190	26,9	26,0	17,0
1,2560	30,4	29,4	3,0	1,2362	28,7	27,7	10,5	1,2177	26,8	25,9	17,5
1,2545	30,3	29,3	3,5	1,2350	28,6	27,5	11,0	1,2165	26,7	25,8	18,0
1,2532	30,2	29,2	4,0	1,2335	28,4	27,4	11,5	1,2150	26,5	25,7	18,5
1,2520	30,1	29,1	4,5	1,2322	28,3	27,2	12,0	1,2137	26,4	25,5	19,0
1,2505	30,0	29,0	5,0	1,2307	28,2	27,1	12,5	1,2125	26,3	25,4	19,5
1,2490	29,9	28,8	5,5	1,2295	28,0	27,0	13,0	1,2112	26,2	25,3	20,0
1,2480	29,8	28,7	6,0	1,2280	27,8	26,9	13,5	1,2100	26,0	25,2	20,5
1,2465	29,7	28,6	6,5	1,2270	27,7	26,8	14,0	1,2085	25,9	25,0	21,0
1,2455	29,6	28,5	7,0								

Reines Glycerin soll wasserhell sein, darf beim Reiben mit den Fingern nicht nach Fett riechen (deutlicher bei Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure). Es soll in einer Platinschale verdampft wenig kohligen Rückstand und keine Asche zurücklassen. Bei langsamem Zumischen von concentrirter Schwefelsäure darf es sich nicht bräunen. Weder Silbernitrat noch Ammonoxalat sollen mit reinem Glycerin Niederschläge geben, ebensowenig Bleiessig mit dem um das doppelte Gewicht Wasser verdünnten Glycerin. Da durch Bleiessig nach *Champion* und *Pellet* die verunreinigenden organischen Substanzen im Glycerin ausgefällt werden, so bestimmen sie deren Quantität durch Trocknen des gewaschenen Niederschlags bei 110° C. und Wägen, Extrahiren desselben mit verdünnter Salpetersäure, Fällen des Blei's aus dem Filtrate mit Schwefelsäure, Wägen des Bleisulfates. Die sich hieraus berechnende Menge Bleioxyd wird vom Trockenrückstande des Bleiessigniederschlages subtrahirt, und so die Menge organischer Substanz gefunden. Nach den angeführten Autoren soll dieselbe nicht mehr als 1—1½% betragen.

Die gewöhnlichste Verfälschung des Glycerins ist die mit Zucker. Erkennen lässt sich diese Verfälschung durch Kochen mit *Fehling*'scher Lösung. Erfolgt Ausscheidung von Kupferoxydul, so ist mit Wahrscheinlichkeit auf Traubenzucker zu schliessen, während Rohrzucker vorhanden sein muss, wenn erst das mit Säure gekochte Glycerin Reduction der Kupferlösung bewirkt.

Nach *Böttger* mischt man 5 Tropfen des auf Zucker zu prüfenden Glycerins mit 100 Tropfen destillirtem Wasser, fügt einen Tropfen Sal-

1) Nach Versuchen von *Berthelot*.
2) Nach Versuchen von *Collardeau - Vacher*.

petersäure von 1,30 spec. Gew. und 3—4 cgrm molybdänsaures Ammon hinzu und erhitzt das Ganze zum Kochen. Bei Gegenwart von Zucker färbt sich die Flüssigkeit intensiv blau. Reines Glycerin bleibt ungefärbt.

Glycerin, das mit Rohr- oder Traubenzucker verfälscht ist, kann man von diesen Zuckerarten durch Schütteln mit Chloroform befreien, da dieselben hierin unlöslich sind und sich krystallinisch am Boden ausscheiden, während nach *Wittstein's* Beobachtung das Glycerin zuerst im Chloroform sich vertheilen, dann über demselben schwimmen soll.

Da das Glycerin optisch indifferent ist, der Zucker aber drehende Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl hat, so kann leicht durch das Polarisationsinstrument Zuckergehalt nachgewiesen werden, und selbst die Zuckermengen lassen sich nach den in § 154 angegebenen Methoden bestimmen.

XXXI. Capitel.

Stärkemehl, Mehl, Brot.

---

§ 160. Es kommen bei Untersuchung des Stärkemehls sowohl als des Mehls eine grosse Menge von Möglichkeiten in Frage, die im Nachfolgenden auf möglichst übersichtliche Art gruppirt sind.

A. Stärkemehl.

1. Bestimmung des Stärkemehlgehaltes von Pflanzensubstanzen.

Das Stärkemehl wird bekanntlich durch Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure in Stärkezucker umgewandelt. Hat man die Umwandlung durch Kochen der stärkemehlhaltigen Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, Abstumpfen der Säure mit kohlensaurem Kalk oder Baryt, Filtriren und Auswaschen des Filterrückstandes vorgenommen, oder ist die Umwandlung nach der Methode von *Sachsse* durch Salzsäure erfolgt (s. S. 787), so kann man die optische Probe anwenden, oder zweckmässiger aus früher angegebenen Gründen die Probe mit alkalischer Kupferlösung zu Hülfe nehmen. Im vorangegangenen Capitel sind alle Anleitungen zur Ausführung dieser Versuche gegeben.

Ein anderes Verfahren, dienlich für Pflanzensamen, Wurzeln u. s. w. hat *Dragendorf* beschrieben.

2—3 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz werden mit 25 bis 30 Grm. einer Lösung von 5—6 Theilen Kalihydrat in 94—95 Theilen

absoluten Alkohols in einer zugeschmolzenen starken Glasröhre 18—30 Stunden lang bei 100° C. digerirt, sodann der Inhalt noch heiss auf ein kalkfreies, getrocknetes und gewogenes Filtrum von lockerem Papier gegeben, zuerst mit heissem absolutem Alkohol, dann mit gewöhnlichem Weingeiste, zuletzt mit destillirtem Wasser, dem etwas Weingeist beigemischt ist, gut ausgewaschen. Das Filter wird, zuerst bei 50°, dann bei 100° getrocknet und sein Gewicht bestimmt. Der Gewichtsunterschied der rohen Substanz und des Inhaltes des Filters entspricht dem Fett, Zucker, Proteinsubstanzen und einem Theile der Salze. Man bringt das Filter, in Stücke zerschnitten, sammt Inhalt in eine Kochflasche mit Wasser und 5% Salzsäure zusammen, erhitzt bis eine gezogene Probe nicht mehr Stärkemehlreaction zeigt, giesst die Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand gut aus und trocknet ihn bei 100° C. wieder. Der Gewichtsverlust zwischen den letzten beiden Wägungen soll ziemlich genau dem Stärkegehalte entsprechen. Der Rückstand enthält Cellulose, Schleim, Korksubstanz etc. Die verdünnte Salzsäure konnte freilich mineralische Bestandtheile weggeführt haben, die man durch Verdampfen der sauren Lösung bis zur Trockne und Einäschern bestimmen kann. Substanzen, die viel Schleim enthalten, werden am besten mit einer Kochsalzlösung, der etwas Salzsäure zugesetzt ist, ausgezogen, und nicht mit blossem Wasser, sondern mit wässerigem Weingeist ausgewaschen.

Es wird am häufigsten in Frage kommen die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln.

Hierfür sind noch verschiedene kürzere Wege vorgeschlagen; der erste ist mechanische Ausscheidung des Stärkemehls aus einer nicht zu kleinen abgewogenen Menge der Kartoffeln, Sammeln, Trocknen und Wägen desselben. Ueber diese Methode wollen wir, da sie mancher bekannten Abänderungen fähig ist, nichts weiter sagen.

Ein zweiter Weg ist der: Berechnung des Stärkemehlgehaltes aus dem specifischen Gewichte der Kartoffeln.

Das specifische Gewicht wird schnell und einfach nach der Weise von *Fresenius* und *Schulze* bestimmt durch Einlegen von etwa 12 gewaschenen Kartoffeln von ungefähr gleicher mittlerer Grösse in eine beinahe gesättigte Kochsalzlösung, worin dieselben sich an der Oberfläche erhalten werden, sodann Zumischen von Wasser unter fortwährendem Umrühren, bis die Hälfte der Kartoffeln zu Boden gesunken, während die andere Häfte noch schwimmt. Das mit einem Aräometer gefundene specifische Gewicht der Kochsalzlösung ist gleich dem mittleren specifischen Gewichte der geprüften Kartoffeln.

Von *Heidepriem* sind, gestützt auf Fundamentalbestimmungen, folgende Tabellen berechnet worden, aus denen sich der Gehalt an Stärke und Trockensubstanz der Kartoffeln aus den gefundenen spec. Gewichten ergiebt.

Tabelle I.

Spec. Gewicht	Stärke-gehalt in Proc.	Trocken-substanz in Proc.	Spec. Gewicht	Stärke-gehalt in Proc.	Trocken-substanz in Proc.
1,065	8,20	15,42	1,110	17,82	25,02
1,070	9,27	16,49	1,115	18,87	26,09
1,075	10,33	17,55	1,120	19,93	27,15
1,080	11,40	18,62	1,125	21,00	28,22
1,085	12,46	19,68	1,130	22,06	29,28
1,090	13,54	20,76	1,135	23,13	30,35
1,095	14,61	21,83	1,140	24,18	31,40
1,100	15,67	22,89	1,145	25,24	32,46
1,105	16,74	23,96			

Tabelle II

zur Bestimmung des Gehaltes an Stärke und Trockensubstanz in den Kartoffeln aus dem Gewichte von je 5 kg Kartoffeln unter Wasser.

Unter Wasser wiegen je 5 kg Kartoffeln Grm.	Procentgehalt an		Unter Wasser wiegen je 5 kg Kartoffeln Grm.	Procentgehalt an	
	Stärke	Trockensubstanz		Stärke	Trockensubstanz
630	25,07	32,29	450	15,46	22,68
620	24,52	31,74	440	14,92	22,14
610	23,97	31,19	430	14,41	21,63
600	23,41	30,63	420	13,90	21,12
590	22,87	30,09	410	13,39	20,61
580	22,32	29,54	400	12,90	20,12
570	21,78	29,00	390	12,37	19,59
560	21,23	28,45	380	11,89	19,11
550	20,70	27,92	370	11,41	18,63
540	20,16	27,38	360	10,90	18,12
530	19,62	26,84	350	10,40	17,62
520	19,09	26,31	340	9,91	17,13
510	18,56	25,78	330	9,42	16,64
500	18,04	25,26	320	8,93	16,15
490	17,51	24,77	310	8,45	15,67
480	16,99	24,21	300	8,00	15,22
470	16,47	23,69	290	7,48	14,70
460	15,95	23,17	280	7,00	14,22

2. Stärkemehlverfälschungen.

Da der Aschengehalt reiner Stärke, sie sei Kartoffel- oder Getreidestärke, oder von einer fremdländischen Pflanze abstammend, nur sehr gering ist, so ist der einfachste Weg die Einäscherung einer abgewogenen Menge der Stärke in einem flachen Gefässe. Der Aschenrückstand wird gewogen; man darf bei einem 1 % übersteigenden Rückstande auf fremde

Beimengungen schliessen. Wird mit Wasser übergossen, geschüttelt, filtrirt und die Lösung mit Chlorbaryumlösung versetzt, so giebt dieselbe einen weissen Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich ist, falls Gyps oder Alabaster zugegen waren. Das trockene Pulver braust mit Salzsäure übergossen, und die salzige Lösung giebt mit Lösung von kleesaurem Kali einen weissen Niederschlag, wenn Kreide das Verfälschungsmittel war. Thon löst sich in verdünnter Salzsäure nicht oder sehr wenig auf, Schwerspath gar nicht. Eine Probe des (nicht als Gyps erkannten) Rückstandes auf Kohle geglüht giebt eine beim Befeuchten mit Salzsäure nach Schwefelwasserstoff riechende Masse und die salzsaure Lösung trübt sich auf Schwefelsäurezusatz, wenn Schwerspath vorhanden; dies beides erfolgt nicht, wenn Thon das Verfälschungsmittel ist.

Man kann auch zu einem Gemische von etwa 10 Grm. der Stärke mit 40 Grm. Wasser, das man auf etwa 60° C. erwärmt, einen frisch mit lauem Wasser durch längeres Kneten und Durchseihen bereiteten Aufguss von Malz (aus höchstens 5 Grm. Malz) zusetzen und in der genannten, bis höchstens 70° C. steigenden Temperatur $^1/_2$ Stunde bis 1 Stunde stehen lassen, wodurch das Stärkemehl in löslichen Zustand (durch Dextrin- und Zuckerbildung) übergeht), sodann mit Wasser verdünnen und filtriren. Der Rückstand auf dem Filter enthält die mineralischen Bestandtheile, sowie Hülsen, wenn dem Stärkemehle etwa Mehl beigemengt war. Die Untersuchung mit der Loupe und die chemische Prüfung, auf gleiche Weise vorgenommen wie für den Aschenrückstand angegeben ist, entscheiden über die Natur der unlöslichen Theile.

Der Wassergehalt guter Stärke soll 12 % nicht überschreiten. Beim Austrocknen einer abgewogenen Menge Stärke im Wasserbade bei 100° C. soll sie daher wenigstens nicht viel über 12 % verlieren.

Ein einfaches Verfahren, um rasch und mit annähernder Genauigkeit den Wassergehalt im Stärkemehle zu bestimmen, gründet *C. Scheibler* auf die Dichtigkeitsveränderung, welche Alkohol von einer bestimmten Stärke erleidet, wenn er mit einer gewissen Menge wasserhaltigen Stärkemehls genügende Zeit in Berührung gewesen ist, da die Stärke ausser ganz unwesentlichen Spuren von Fett an starken Alkohol nichts anderes als Wasser abgeben kann. Es ist jedoch zu bemerken, dass die Stärke noch Wasser zurückhält, und zwar 11,4 % bei Anwendung von 85,76 procentigem Alkohol (spec. Gew. von 0,8339 bei 15,56° C. oder von 90 % Tralles). Hält die Stärke weniger als diese Quantität Wasser, so ist sie im Stande dem Alkohol solches zu entziehen, also dessen spec. Gewicht zu erniedrigen. Man bringt zur Ausführung einer Bestimmung 100 C.C. Alkohol genannten Gehaltes (83,39 Grm.) in eine mittels Stöpsel verschliessbare Flasche, giebt das halbe Gewicht (also 41,7 Grm.) der zu prüfenden Stärke hinzu, lässt unter öfterem Umschütteln $^3/_4$—1 Stunde stehen, filtrirt und bestimmt das spec. Gewicht des Alkohols. *Scheibler*

hat auf Grund genauer Versuche nachfolgende Tabelle aufgesetzt, in welcher die den Wasserprocenten der Stärke entsprechenden spec. Gewichte des mit der Stärke in Berührung gewesenen Alkohols ersehen werden können. Ebenso hat er für Bedürfnisse der Praxis ein Aräometer construirt, mittels dessen man die Dichtigkeit des Alkohols vor und nach dem Schütteln mit Stärke bestimmt, und an dessen Scale die in der Stärke vorhandene Wassermenge sofort nach Procenten abgelesen werden kann. Ein demselben angefügtes Procentthermometer gestattet den Einfluss einer Abweichung von der Normaltemperatur zu corrigiren.

Dichtigkeit des angewandten Alkohols 0,8339 bei 15,86° C.					
Stärkewasser °/o	Alkohol spec. Gew.	Stärkewasser °/o	Alkohol spec. Gew.	Stärkewasser °/o	Alkohol spec. Gew.
0	0,8226	22	0,8455	44	0,8643
1	0,8234	23	0,8465	45	0,8651
2	0,8243	24	0,8474	46	0,8657
3	0,8253	25	0,8483	47	0,8665
4	0,8262	26	0,8494	48	0,8673
5	0,8271	27	0,8502	49	0,8680
6	0,8281	28	0,8511	50	0,8688
7	0,8291	29	0,8520	51	0,8695
8	0,8300	30	0,8529	52	0,8703
9	0,8311	31	0,8538	53	0,8710
10	0,8323	32	0,8547	54	0,8716
11	0,8335	33	0,8555	55	0,8723
12	0,8346	34	0,8563	56	0,8731
13	0,8358	35	0,8571	57	0,8738
14	0,8370	36	0,8579	58	0,8745
15	0,8382	37	0,8587	59	0,8753
16	0,8394	38	0,8595	60	0,8760
17	0,8405	39	0,8603	61	0,8767
18	0,8416	40	0,8612	62	0,8775
19	0,8426	41	0,8620	63	0,8783
20	0,8436	42	0,8627	64	0,8791
21	0,8446	43	0,8635	65	0,8798

Von *Bloch* ist eine Methode der Wasserbestimmung in der Stärke angegeben, welche darauf beruht, dass eine Quantität Stärke, in der gerade 10 Grm. wasserfreies Stärkemehl enthalten, mit Wasser übergossen 17,567 C. C. einnimmt. Er benutzt dabei ein Instrument (Fecülometer), welches ganz so eingerichtet ist wie das Hallymeter von *Fuchs* (s. S. 697) und theilt dessen unteren 17,567 C. C. fassenden Theil in 100 gleiche Theile ein. Will man den Gehalt einer Stärke an reinem Stärkemehl bestimmen, so werden 10 Grm. derselben mit Wasser angerührt, in das Fecülometer gebracht und nach 1 bis 2 Stunden Ruhe die Höhe der Schicht abgelesen. Die gefundene Zahl giebt dann den Procentgehalt an wasserfreiem Stärkemehl.

Die häufigsten organischen Verfälschungsmittel, die vorkommen, möchten sein:

a) Theilweises oder gänzliches Ersetzen der Weizenstärke durch Kartoffelstärke, oder überhaupt einer Stärkemehlart durch eine andere;
b) Beimengung von Reismehl;
c) Beimengung von Mehl.

a) Unterscheidung der verschiedenen Stärkemehlarten von einander. Hierzu empfiehlt:

1) *Stöckhardt*, die verdächtige, gut getrocknete Stärke im Sonnenlicht mit blossem Auge, oder mit der Loupe zu betrachten; Kartoffelstärke werde sich durch ein eigenthümliches Schimmern der Körner zu erkennen geben, die Weizenstärke aber matt erscheinen. Es habe ferner der Kleister aus Kartoffelstärke dünnere Beschaffenheit und einen eigenthümlichen Geruch.

2) Nach *Redwood* soll die Stärke mit kaltem, destillirtem Wasser zusammengerieben und dann filtrirt werden. Das Filtrat der Weizenstärke giebt, mit Iodtinctur versetzt, nur eine gelbe bis röthlichgelbe Färbung, das der Kartoffelstärke eine blaue; Mischungen beider werden um so stärker blau, je grösser der Gehalt an Kartoffelstärke.

3) *Mayet* nimmt 5 Grm. der zu prüfenden Stärke, 5 Grm. einer Kalilösung von 25% Aetzkaligehalt und 60 Grm. Wasser. Er findet: 1) dass reine Weizenstärke eine milchige, undurchsichtige Brühe giebt, die kein Stärkemehl absetzt und in einer halben Stunde noch nicht dicklich wird; 2) dass Kartoffelstärke schon nach einer halben Minute eine dicke, opalisirende Gallerte liefert; 3) dass Arrowroot eine flüssige Masse bildet, die trotz vielen Schüttelns Stärkemehl absetzt, während die überstehende Flüssigkeit klar erscheint.

Gemenge von gleichen Theilen Kartoffel- und Weizenstärke gaben unter gleicher Behandlung nach 2 Minuten eine festwerdende Gallerte, — von 4 Getreidestärke und 1 Kartoffelstärke einen dicken, undurchsichtigen, milchigen Schleim, — von $4^1/_2$ Getreidestärke und $^1/_2$ Kartoffelstärke einen undurchsichtigen, milchigen Schleim, nicht so dick wie der vorige, jedoch auch nicht leicht in Tropfen abfliessend, wie der von reiner Getreidestärke.

Wird nach *Puscher* Kartoffelstärke mit einem kalten Gemische von zwei Gewichtstheilen conc. Schwefelsäure und einem Gewichtstheile Wasser zusammengebracht, so quillt dieselbe auf, wird durchscheinend wie Kleister und entwickelt den Geruch nach Fuselöl. Weizenstärke und Weizenmehl verhalten sich ähnlich, entwickeln aber den Fuselölgeruch nicht. Man soll auf diese Weise noch 1% Kartoffelstärke in der Weizenstärke und im Mehle nachweisen können.

4) Arrowroot (Maranthastärkemehl), das oft mit Weizen- und Kartoffelstärke verfälscht vorkommt, soll nach *Albers* auf diese Beimengungen in folgender Weise geprüft werden können. Wird ein Theil Arrowroot mit 2 Theilen Chlorwasserstoff von 1,120 spec. Gewicht und 1

Theil destillirtem Wasser 3 Minuten in gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, so wirkt die Säure nicht ein, während Weizenstärkemehl gelatinös, durchscheinend und zuletzt dünnflüssig wird, und Kartoffelstärke ganz ähnliche Erscheinungen zeigt, zu welchen noch der eigenthümliche Vietsbohnengeruch hinzutritt. Dieser Geruch tritt bei altem und frischbereitetem Kartoffelstärkemehl auf. Es lässt sich annähernd durch Trennen der dünnen Flüssigkeit von dem unangegriffenen Arrowroot die Menge dieser Zusätze auf dem angedeuteten Wege bestimmen.

Um Weizenstärke in Arrowroot, oder überhaupt Getreidemehl in Stärke nachzuweisen, bringt man nach *R. Böttger* 1 Grm. Stärke mit 180 C. C. destillirtem Wasser zum Kochen und rührt dann das Ganze mit einem Glasstabe tüchtig durcheinander. Vollkommen kleberfreies Stärkemehl (wie z. B. Arrowroot oder Kartoffelstärke) giebt bei dieser Manipulation nicht den mindesten Schaum an der Oberfläche. Stärkemehl mit der geringsten Spur Kleber giebt augenblicklich einen starken Schaum, der nicht sofort wieder verschwindet.

Alle diese Vorschläge können höchstens Andeutungen geben, wir möchten sie keineswegs als zu Weiterem dienlich empfehlen. Bei Untersuchung des Weizenmehles (seiner Verfälschung mit Kartoffelstärke) werden die sicheren Mittel der Unterscheidung von Weizen- und Kartoffelstärke angegeben werden.

b) Die Entdeckung von Reismehl in Kartoffelstärke, oder umgekehrt, geschieht nach *Hänle* 1) durch Befeuchten mit wenig Wasser, wodurch das Reismehl einen eigenthümlichen fleischbrühähnlichen Geruch annehme, während der des ebenso behandelten Kartoffelstärkemehles weniger angenehm, galläpfelartig sei; 2) unter der Loupe erscheine das Reismehl als ein undurchsichtiges Pulver, das Kartoffelstärkemehl aber als durchscheinende Körner von verschiedener Grösse.

c) Mehl dem Stärkemehle zugesetzt wird auf die im folgenden Paragraph angegebene Weise aufgesucht.

B. Mehl.

§ 161. Die verschiedenen Mehlsorten unserer Getreidearten, namentlich des Weizens, Roggens, der Gerste, sind unter sich ziemlich verschieden; ja selbst von einer und der nämlichen Getreideart können nach Alter, Bodenart, nach der Art der Mahlwerkzeuge und dem Sortirsysteme sehr verschiedene Mehlgattungen erzeugt werden. Der Feuchtigkeitsgehalt eines Mehles bedingt gewöhnlich in hohem Maasse die Güte desselben, und zu all diesen auch unabsichtlich sich ergebenden Abstufungen der Güte eines Mehles gesellen sich die nicht selten vorkommenden absichtlichen Täuschungen durch Beimengungen fremder Substanzen. Es handelt sich bei Mehluntersuchungen deshalb gewöhnlich um mehrere Fragen, deren erheblichste sind:

I. Ist das Mehl (vielleicht ursprünglich gut) nicht verdorben?

II. Wie gross ist der Feuchtigkeitsgehalt?
III. Wie viel betragen die Hülsentheile (Kleie) darin?
IV. Sind erdige Beimengungen in grösserer Menge darin enthalten, als von der natürlichen Beschaffenheit des Getreides und den Mahloperationen herkommen können?
V. Enthält es Stärkemehl oder andere Mehlarten, als die, wofür es ausgegeben wird?

Die wesentlichen Bestandtheile eines jeden Mehles sind: Stärke, Kleber (stickstoffhaltige Substanz, aus mehreren Körpern bestehend), Dextrin (Stärkegummi — verändertes in löslichen Zustand übergegangenes Stärkemehl), Zucker, Holzfaser (Cellulose), Wasser, wenig Fettsubstanz und Aschenbestandtheile. Während die Aufgabe, die Güte eines Mehles zu prüfen, sich um die obigen Fragen dreht, geschieht es gewöhnlich nur zu wissenschaftlichen oder agricultorischen Zwecken, dass man den Betrag jedes einzelnen der aufgezählten eigentlichen Mehlbestandtheile zu ermitteln sucht. Wie man, um dies zu erreichen, zu verfahren habe, findet sich am Schlusse dieses Capitels angegeben.

I. Verdorbenes Mehl zeigt einen stark veränderten Geruch, oft eine ins Mattröthliche ziehende Farbe, gewöhnlich auch einen scharfen, unangenehmen Geschmack. Unter der Loupe zeigen sich Sporen von Pilzen darin. Diese Veränderungen kommen gewöhnlich nur von zu starker Befeuchtung beim Mahlprocesse, von feuchten Lagerplätzen oder Mangel an Lüftung her. Wichtig ist bei diesem Vorgange namentlich die Veränderung des Klebers, die übrigens auch durch die beim Mahlen bewirkte Erhitzung des Mehles bewirkt worden sein kann. Es giebt ganz unverfälschte Mehlsorten mit normalem Klebergehalte, die sich zum Brotmachen ungeeignet zeigen. Es ist also in solchen Fällen nicht die Menge des Klebers, sondern seine Qualität, auf welche die Untersuchung geleitet werden muss.

Dem Kleber zunächst kommt die Eigenschaft des Getreidemehles zu, mit Wasser einen zusammenhängenden zähen Teig zu bilden. Diese Eigenschaft aber büsst der Kleber bei der Verderbniss des Mehles leicht ein. Man kann annähernd über die gute Beschaffenheit des Mehles, beziehungsweise des Klebers, sich Licht verschaffen, wenn man eine kleine Portion desselben mit so viel Wasser innig knetet, als zum Teigmachen für Gebäcke gebraucht wird, und die Elasticität des Teiges durch Druck mit den Fingern prüft. Diese Elasticität ist aber z. B. bei dem Mehle des Weizens grösser, als beim Roggenmehle, eine geringe Zähigkeit kann darum ebensogut einem Zusatze fremden Mehles, als der Verderbniss des unverfälschten Mehles zugeschrieben werden, worüber durch einen controlirenden Versuch (siehe unten) zu entscheiden ist. Wie viel oder wie wenig Zuverlässiges die Probe auf die Zähigkeit und Elasticität haben mag: es ist auf dieselbe von dem Pariser Bäcker *Boland* ein Instrument, Mehlgütemesser (Aleurometer), gegründet worden, das nach einigen

französischen chemischen Notabilitäten ganz brauchbare Angaben liefern soll. Dasselbe besteht in einem 15 cm langen, 2—3 cm weiten Kupfercylinder, der unten einen wegnehmbaren Boden, oben einen durchbohrten Deckel hat, durch welchen ein senkrechter, in 25 Grade eingetheilter, leicht verschiebbarer Stab geht, an dessen unterem Ende sich eine der Weite des Cylinders entsprechende Platte befindet. Zwischen dieser Platte und dem Boden des Cylinders ist ein hohler Raum von der Höhe der Scale, zur Aufnahme des Klebers bestimmt. Diese ganze Vorrichtung hängt in einem mit Oel gefüllten, von unten mit einer Weingeistflamme heizbaren Gefässe.

Der Erfinder des Apparates schreibt zur Prüfung des Mehles einen doppelten Versuch vor. Er bringt mit der Elasticität des Klebers dessen wasserbindende Kraft in Zusammenhang und bestimmt daher gleichzeitig diese. Zu dem Ende knetet er 30 Grm. des Mehles mit 15 Grm. Wasser zuerst in einer Untertasse, sodann in der Hand, und lässt gleichzeitig einen dünnen Wasserstrahl so lange auf den Teig fliessen, bis dasselbe klar abläuft. Der in der Hand zurückgebliebene Kleber wird stark zwischen den Fingern gepresst und gewogen. (*Boland* fand, dass guter Kleber beinahe doppelt so viel Wasser chemisch aufnehmen kann, als sein eigenes Gewicht im trockenen Zustande beträgt.) Von dieser Masse werden 7 Grm. genommen, zu einer Kugel geformt und in den unteren Theil des mit Oel ausgeriebenen Cylinders gebracht. Das Oel wird auf 150° C. erhitzt, was an einem eingesenkten Thermometer abgelesen wird, sodann der Kupfercylinder eingehängt. Man erhitzt noch 10 Minuten lang, und nach weiteren 10 Minuten liest man den Grad an dem senkrechten Schieber ab, bis zu welchem dieser über den Deckel des Gefässes hinaufgeschoben worden ist. Ein Mehl, dessen Kleber bei dieser Behandlung gar nicht bis zu der Schieberplatte sich aufbläht, taugt gar nicht zum Backen; je weiter der Schieber gehoben wird, um so besser ist das Mehl.

Bei diesem Verfahren ist nicht ausser Acht zu lassen, dass es nur für Weizenmehl geeignet ist, da das Roggen- und Gerstenmehl keinen zusammenhängenden Kleber liefern, sondern diesen mit dem Stärkemehle fortspülen lassen.

Es sind mehrere Vorschriften vorhanden, den Klebergehalt des Getreides zu bestimmen; sie können aber über die Frage der Verderbniss des Mehles wenig Aufschluss geben, und werden deshalb unter den Mitteln aufgezählt, die anzuwenden sind, um Verfälschungen zu entdecken.

II. Man hat in grossen Reihen von Versuchen gefunden, dass der Feuchtigkeitsgehalt guter Mehlsorten selten unter 12 Gewichtsprocente geht, dass aber auch 18% noch ein Verhältniss ist, bei welchem man nicht auf absichtlichen Wasserzusatz schliessen kann. Was über diese Zahl hinausgeht, möchte dagegen weder aus dem natürlichen Wasser-

gehalte des Getreides, noch aus der Nothwendigkeit des Befeuchtens beim Mahlprocesse (nach der älteren, jetzt noch gewöhnlichen Art) ableitbar sein. Das Mehl verliert zwar bei 100° C. nicht alle Feuchtigkeit; behufs technischer Bestimmungen möchte jedoch die Anwendung dieser Temperatur (der Trockenkasten, s. Cap. I.) mehr zu empfehlen sein, als eine höhere.

III. Die Kleie, zwar vorzugsweise aus der Hülse des Kerns bestehend, ist nie frei von anhängenden Mehlbestandtheilen; bei dem gewöhnlichen Verfahren der Kleiengehaltsbestimmung würden aber nur die trockenen Hülsen bestimmt, man muss also den mittleren Gehalt normaler Kleiensorten an trockener Hülse und Feuchtigkeit kennen, um aus der trockenen Hülse*) auf die Kleienmenge schliessen zu können.

Wetzel und *Haas* fanden als das Mittel ihrer Versuche, dass 100 Theile trockener Roggenhülse 269 Theilen Roggenkleine, und 100 Theile trockener Weizenhülse 200 Theilen gewöhnlicher Weizenkleie entsprechen.

Die Bestimmung der Hülsentheile geschieht durch Abwägen von 100 Grm. Mehl, Uebergiessen mit Wasser in einer Porzellanschale und Erwärmen auf dem Wasserbade, Abschütteln des gelösten Theils auf ein Haarsieb, neues Aufgiessen warmen Wassers, Erwärmen, Abgiessen und Fortfahren auf diese Weise, bis die Flüssigkeit klar abläuft, Sammeln des Rückstandes und Austrocknen bei 100° C.

Wetzel und *Haas* fanden, dass in 100 Theilen guten Roggenmehls 13 Theile trockener Hülsen zurück bleiben (das entspräche nach Obigem nahezu 35 % gewöhnlicher Kleie). Zu einem Versuche der Art möchte aber, weil die Mühlgebräuche an manchen Orten vielleicht andern Kleiengehalt bedingen, zu rathen sein, einen Parallelversuch mit normalem Mehl zu machen.

Man kann bei diesen Versuchen auch auf die Art der Kleie schliessen, da Weizenkleie nach dem Austrocknen hellgelb, Roggenkleie dunkler erscheint.

Wichtig ist noch für Brotuntersuchungen, dass ein absichtlich mit Kleie versetztes Brot viel mehr Wasser bindet als gewöhnliches, dass also der Betrug sich verdoppelt. *Wetzel* und *Haas* glauben annehmen zu können, dass jedem Procent zugesetzter Kleie auch ein Mehrbetrag von 1 % Wasser entspreche.

IV. Erdige Beimengungen werden durch Einäscherung einer abgewogenen Mehlmenge bestimmt. Sehr schnell geht dasselbe nach *Bornträger*, wenn das Mehl vorher mit dem gleichen Gewichte salpetersaurem Ammoniumoxyd gemengt wird. Es ist dabei nicht zu übersehen, dass ausser den Aschenbestandtheilen des Getreides zufällige Sandtheilchen von ungenauer Reinigung und Steinstaub vom Mühlsteine dem Mehle

---

*) Trockene Hülse ist nicht zu verwechseln mit Holzzellensubstanz; siehe unten Zerlegung des Mehls in seine Bestandtheile.

beigemengt sein können; von diesem letzteren wird als Ergebniss vieler Untersuchungen angegeben, dass er bis auf 1 Loth im Centner Mehl, sehr selten darüber, häufiger weniger betragen soll. Dies ist jedenfalls so wenig, dass es den Verdacht eines absichtlichen Zusatzes ausschliesst. Der Aschengehalt der Getreide überschreitet zwar den obengenannten Betrag; in Weizenmehl und Roggenmehl steigt er aber kaum über 1 % (Mehl mit der Kleie enthält ungefähr das Doppelte), im Gerstenmehle bis etwa $1^1/_2$, im Hafermehle ohne Kleie bis 2 %, so dass man mit Hinzurechnung zufälliger erdiger Theile annehmen darf: ein Mehl, das nicht mehr als 2 % unverbrennlicher Bestandtheile enthält, sei nicht absichtlich verfälscht. Das Mehl der Leguminosen liefert durchschnittlich 3,2 % Asche. Das Einäschern wird zweckmässig in einer flachen Platinschale über der Gas- oder Weingeistlampe vorgenommen, die Abwägung des Mehls und des Rückstandes geschieht in der Schale selbst.

Die Zusätze mögen dieselben sein wie bei Stärkemehl angegeben, Gypsmehl, Alabasterpulver, Kreide, Schwerspath, Thon, Kochsalz, phosphorsaure Alkalien (einen fast unglaublichen Zusatz mineralischer Stoffe giebt *Chevalier* als in Paris vorgekommen an, nämlich 4 % Aetzkalk zu verdorbenem Mehle) sind auf die nämliche Weise näher nachzuweisen, wie im vorhergehenden Paragraph angegeben.

Zur schnelleren Nachweisung der Mineralstoffe übergiesst *Himly* einen Theelöffel voll Mehl in einem Reagenzglase mit Chloroform, schüttelt tüchtig durch und lässt einige Zeit stehen. Das Mehl sammelt sich des geringeren spec. Gewichtes wegen an der Oberfläche des Chloroforms, während die Mineralbestandtheile sich am Boden des Glases ansammeln. Auch bei unverfälschtem Mehle erhält man einen geringen grauen Bodensatz von Mühlsteinpulver; ein weisser Bodensatz in grösserer Menge zeigt Verfälschung an. Derselbe wird zweckmässig von dem Chloroform getrennt und nach dem Wägen desselben quantitativ untersucht.

Nessler rührt das Mehl zu einem dünnen Brei an und setzt darauf das gleiche Volumen concentrirter Schwefelsäure zu. Das Mehl löst sich dadurch vollständig auf und die Mineralbestandtheile scheiden sich ab und können weiter untersucht werden.

Vohl verpufft das Mehl mit Kalisalpeter und kohlensaurem Alkali und laugt die geschmolzene Masse mit Wasser aus. Wird die Lösung mit Salzsäure und dann mit Chlorbaryum versetzt, so darf nur eine schwache Trübung entstehen, indem reines Roggenmehl nur 0,0023 % und reines Weizenmehl nur 0,0034 % Schwefelsäure enthält. Wird die Salzsäurelösung mit Ammoniak übersättigt und entsteht dadurch eine Trübung, so deutet dieses auf Alaunzusatz.

Alle diese Proben mögen als quantitative gelten, sie stehen aber der einfachen und sicheren Methode des Einäscherns besonders bei quantitativen Bestimmungen nach und ist deshalb letztere in jeder Beziehung vorzuziehen.

V. Unter den Verfälschungen mittelst anderer Mehlarten sind die erheblichsten:

a) Zumischung von Kartoffelstärkemehl;
b) Zumischung von Mehl der Hülsenfrüchte, des Buchweizens, Mais, Reis und Leinsamenmehls zu Getreidemehl;
c) Zumischung wohlfeilerer Getreidemehlsorten zu theurern, z. B. des Roggenmehls zu Weizenmehl.

a) Weizenmehl und Kartoffelstärke.

Das Mehl der Getreide unterscheidet sich von dem Stärkemehle durch den Klebergehalt. Man kann aber desshalb doch nicht die Grösse des Klebergehaltes als ein Anzeichen auf Stärkemehlzusatz benutzen, und zwar, 1) weil er in einer und derselben Getreideart beträchtlich variirt; 2) weil Zusatz anderer, kleberfreier Stoffe eben so vermindernd wirken muss, als Stärkemehl.

Den Bemühungen namentlich französischer Chemiker ist es gelungen, in Gemengen hinlängliche Unterschiede zwischen den Stärkemehlkörnchen der Getreide (namentlich des Weizens, dessen Mehl zumeist mit Kartoffelstärke verfälscht vorkommen kann) und der Kartoffel aufzufinden. *Lecanu* vereinigt die stichhaltigen darunter zu einem Verfahren, um aus Gemengen beider Stärkearten die Kartoffelstärke nachzuweisen.

Man knetet das fragliche Mehl mit 40 Gewichtsprocent Wasser zu einem gleichförmigen Teige, lässt einen dünnen Wasserstrahl darüber laufen, bis bei fortdauerndem Kneten dieses klar abläuft, rührt das Waschwasser gut um und seihet durch ein sehr feines Sieb, so dass die Kleietheilchen zurückbleiben. Die Flüssigkeit wird in ein kegelförmiges Glas geschüttet, und ehe sie vollkommen klar ist, wird das über dem Bodensatze befindliche trübe Wasser in ein anderes Gefäss gegossen, der Bodensatz mit eben so viel frischem Wasser angerührt, wieder gewartet, bis ein zweiter Bodensatz sich gebildet hat, von dem die noch trübe Flüssigkeit abgeschüttet wird, und das Nämliche 5 — 6mal wiederholt. Man hat so sechs Flüssigkeiten gewonnen, wovon die letzterhaltene die Theilchen enthält, die sich am schnellsten absetzen. Die endlich in all den Gläsern sich sammelnden Niederschläge werden einzeln untersucht. Der letzterhaltene wird, getrocknet und mit blossem Auge oder der Loupe betrachtet, falls Kartoffelstärkemehl zugegen ist, einen Schimmer, ähnlich zerriebenem weissem Zucker zeigen, während die bei den ersten Schlämmungen suspendirt gebliebenen Theilchen feine matte Pulver darstellen. Die mittleren Flüssigkeiten setzen Pulver ab, welche Zwischenstufen des Ansehens der beiden beschriebenen darstellen. Es fällt nämlich am leichtesten aus einem Gemenge von Kartoffelstärke und Weizenmehl erstere nieder und nimmt in dem Bodensatze die tiefste Schichte ein, weil sie meist viel grössere Körner hat als das Weizenstärkemehl; die mittleren

Schichten enthalten die kleinern Kartoffel- und grössern Weizenstärkekörner. Unter dem Mikroskope wird die Kartoffelstärke grössere, mehr rundliche oder ovale, die Weizenstärke kleinere, häufig von der rundlichen Gestalt abweichende Formen zeigen (siehe Fig. 111 und Fig. 112).



Fig. 111.



Fig. 112.

Man bringt nun eine kleine Portion der ersten und eine eben so grosse der letztern Niederschläge auf zwei Uhrgläser, übergiesst jede mit ihrem dreissigfachen Gewichte einer Lösung, die auf 100 Grm. Wasser 1,75 Grm. Aetzkali enthält, und rührt mit einem Glasstabe um. Eine Kalilösung von dieser Concentration wirkt sehr verschieden auf Kartoffel- und Weizenstärke ein. Die Kartoffelstärke schwillt stark an und wird gallertartig, bei grösserem Zusatze der Flüssigkeit erscheint sie wie in völliger Auflösung. Die Weizenstärke wird von dieser Kalilauge fast nicht angegriffen, sie quillt nicht auf, die Körner scheiden sich bei Vermehrung der Flüssigkeit am Boden aus. Diese Beobachtung ist von *Payen* zuerst gemacht worden, und giebt wohl das zuverlässigste Mittel der Unterscheidung von Kartoffel- und Weizenstärke ab. Wird ein kleiner Antheil der so behandelten Kartoffelstärke unter das Mikroskop gebracht, so erscheinen die Körner derselben 5—6mal grösser, als vor der Einwirkung der Kalilauge, während die Weizenstärkekörner nicht verändert erscheinen. Dies zeigt sich zumal dann ganz deutlich, wenn man zu den auf angegebene Art behandelten Proben etwas Iodwasser setzt, dem ein wenig Salzsäure zugefügt worden, wodurch die Stärkemehlkörner sich bläuen und schärfer sichtbar werden.

Man kann das *Payen*'sche Mittel auch so anwenden, dass man das verdächtige Mehl mit der Kalilösung von angegebener Concentration in einem Glase schüttelt, wobei die Weizenstärke bei gehöriger Flüssigkeitsmenge sich zu Boden setzt, während die Kartoffelstärke eine mehr oder minder dünne Gallerte giebt. Es kann auch die gut durcheinandergeschüttelte Masse in ganz dünner Schicht unter das Mikroskop genommen und mit salzsäurehaltigem Iodwasser befeuchtet werden, wobei die Kartoffelstärkemehlkörner sich durch ihren viel grösseren Durchmesser zu erkennen geben.

b) Getreidemehl gemischt mit Mehl von Hülsenfrüch-

ten (Bohnen, Schminkbohnen, Erbsen, Wicken, Linsen), oder mit Mais, Reis, Buchweizen, Leinsamenmehl.

1) Unterscheidung des Weizenmehls vom Mehle der Hülsenfrüchte.

Auch die hierher gehörigen Beobachtungen mehrerer Chemiker ordnete *Lecanu*, der sich überzeugte, dass jedes einzelne trügen könne, dass aber alle zusammengenommen bei einem systematischen Untersuchungsverfahren ganz sichere Resultate geben.

Das Mehl wird zu Teig angemacht und dieser unter einem dünnen Wasserstrahle in einem Leinwandläppchen geknetet, bis die Flüssigkeit klar abläuft.

Man beobachtet hier vorläufig:

a) ob der Teig nicht einen von gutem Mehlteige abweichenden Geruch zeige;

b) ob derselbe nicht ein eigenthümlich fettiges Ansehen habe;

c) ob das Waschwasser nicht seifenlösungsartig sei;

d) ob der zurückbleibende Kleber den rechten Glanz, Zähigkeit und Bindsamkeit habe.

Die Waschwasser werden gesammelt, stark geschüttelt und in zwei Theile getheilt, wovon der eine bei einer Temperatur von 20 — 30° C. ruhig stehen gelassen wird, um beobachten zu können, ob nicht stinkende Fäulniss darin sich kund giebt, was bei Weizenmehl, das von seinem Kleber befreit ist, nicht stattfindet, indem in der Flüssigkeit nur Milchsäure gebildet wird.

Die andere Hälfte des Waschwassers wird mit noch mehr Wasser, dem etwas Aetzammoniak zugesetzt worden, verdünnt, nach dem Absetzen der Mehltheile filtrirt, auf dem Wasserbade eingedampft, bis ein Häutchen auf der Oberfläche sich zu bilden anfängt. Nach dem Erkalten wird wieder filtrirt, um geronnenes Eiweiss abzuscheiden, und der klaren Lösung tropfenweise Essigsäure in geringem Ueberschusse zugesetzt. Ist das Mehl irgend einer Hülsenfrucht zugegen gewesen, so hatte sich das derselben eigenthümliche Legumin gelöst, und wird durch Essigsäure gefällt. Die Erscheinung eines Niederschlages reicht aber nicht hin, um zu behaupten, dem Mehle sei ein leguminhaltiges Mehl beigemischt worden, denn nach *Louyet* erfolgt unter ähnlichen Umständen auch ein Niederschlag, wenn das Getreidemehl Buchweizenmehl, Colzakuchenmehl, Maismehl oder selbst nur etwas Chlornatrium zugemischt enthält; es ist vielmehr nöthig, den erzeugten Niederschlag auf einem Filter zu sammeln, auszuwaschen und zu prüfen, ob er:

a) farblos, geruch- und geschmacklos;

b) durch Austrocknen hornähnlich, hart und durchscheinend sei;

c) nicht gebläut werde durch Iodwasser;

d) nicht löslich sei in kaltem, noch kochendem Wasser,

e) ebenfalls unlöslich in Alkohol; dagegen

f) löslich in Aetzkali und Ammoniak, und daraus durch Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure fällbar, — alles Eigenschaften, die das Legumin charakterisiren.

Der Absatz aus den Waschwassern wird in zwei Theile getheilt, und die kleinere Hälfte auf Uhrgläser vertheilt, auf welchen eine Portion von Aetzkalilösung (von 10% Kaligehalt), eine andere mit etwas verdünnter Salzsäure angerührt wird. Hierdurch löst sich das Stärkemehl und der Rückstand wird auf Glasplättchen unter das Mikroskop bei etwa 300facher Vergrösserung gebracht. Bei Gegenwart von Hülsenfrüchtenmehl zeigen sich Trümmer des Zellgewebes, das netzförmig erscheint. (Fig. 113.)


Fig. 113.

Die grössere Portion des Bodensatzes wird mit Wasser angerührt, nach einiger Zeit die noch nicht ganz klare Flüssigkeit vom Bodensatze abgeschüttet, dieser aufs Neue mit Wasser übergossen und nach unvollständigem Niederfallen der Mehltheile die trübe Flüssigkeit wieder beseitigt und fortgefahren, bis etwa 6 verschiedene Flüssigkeiten gewonnen sind. Die letzte enthält diejenigen Theilchen, die bei allen Schlämmungen zuerst niederfielen. Der Bodensatz daraus wird gesammelt und feucht unterm Mikroskop untersucht. Er enthält die von den Hülsenfrüchten herstammenden Stärkemehltheilchen, die ziemlich viel grösser als die der Weizenstärke sind. Insoweit haben diese Aehnlichkeit mit der Kartoffelstärke, aber unterschieden sind sie von derselben durch eine Längsspalte oder eine gekreuzte Narbe, welche die meisten derselben zeigen. (Fig. 114.)


Fig. 114.

Zu diesen Merkmalen gesellt sich ein weiteres, von *Fresenius* entdecktes, auf der verschiedenen Beschaffenheit der Weizenmehlasche und der Asche der Leguminosen beruhend.

Nach ihm bemerkt man die Beimischung von Mehl der Hülsenfrüchte zu Weizenmehl daran, dass die Asche des Gemisches zerfliesslich ist, mit Curcumapapier alkalisch reagirt, dass ferner ihre Lösung mit Lösung salpetersauren Silberoxyds versetzt einen Niederschlag erzeugt, der nach mehrtägiger Einwirkung des Lichtes sich bläut (Chlorsilber, von Chlorverbindungen, die im Weizen fehlen, in den Hülsenfrüchten aber vorhanden sind, herrührend), während reine Weizenmehlasche körnig, sandig erscheint, mit Wasser angerührt wohl das geröthete Lacmuspapier, nicht aber das Curcumapapier verändert, und mit Silberlösung einen sich nicht verändernden weissen Niederschlag erzeugt. Der mit der Lösung von Roggenmehlasche erfolgende Silberniederschlag wird zuweilen höchstens graulich, von kleinen Mengen nicht immer im Roggen vorkommender Chlorverbindungen herrührend.

Nach *Vohl* enthält jedoch die Asche des Roggen- und Weizenmehles stets mehr oder weniger Chlor in der Form von Chlorcalcium.

Louyet fügt diesen Wahrnehmungen hinzu, dass auch die Menge der Asche Anhaltspunkte gewähren könne, da getrocknetes altes Weizenmehl immer unter 1 % (Roggenmehl etwa 1 %), dagegen Bohnen und Erbsen 3 % Asche enthalten, so dass ein Zusatz von 10 % Erbsenmehl zu Weizenmehl schon den Aschengehalt des letzteren merklich vermehren müsse. Er glaubt (neben anderen Merkmalen mag seine Notiz benutzt werden), ein Aschengehalt des Weizenmehles über 1 %, aber unter 2 %, führe auf die Annahme des Zusatzes von Hülsenfrüchtenmehl und schliesse die einer Beimengung von erdigen Stoffen aus, da sie doch wohl nur in grösserem Betrage als 1 % absichtlich beigemengt sein würden.

Für Entdeckung von zwei Arten von Hülsenfrüchten, nämlich Wicken und Weissbohnen, ist eine Beobachtung von *Donny* wichtig. Er bemerkte bei einem Weizenmehle, das (nicht unter 5 % nach *Louyet*) Wicken- oder Weissbohnenmehl enthält, dass, wenn man dasselbe in dünner Schichte in eine Porzellanschale streue, so dass die Wände damit belegt, die tiefste Stelle des Bodens aber frei ist, und man einige Tropfen Salpetersäure auf den Boden der Schale zum Verdunsten bringe, sowie unmittelbar nach ihrer Verdunstung wenig Aetzammoniak in die Schale giesse, rothe Flecke in dem Mehle sichtbar werden, welche die Stelle verrathen, wo Wicken- oder Weissbohnenmehl liegt. Noch vollkommener trete die Reaction ein, wenn man ein alkoholisches Extract aus dem verdächtigen Mehle bereite, dies in einer flachen Porzellanschale in dünner Schichte ausbreite, auf 100° C. erwärme und dann nach einander den Dämpfen von Salpetersäure und Ammoniak aussetze. Auch kann der alkoholische Auszug auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, mit Aether behandelt und nur der in Aether unlösliche Rückstand unter Luftzutritt mit salpetersauren und Ammoniakdämpfen behandelt werden. Dieser Rückstand färbt sich unter den genannten Umständen amaranthroth.

2) Unterscheidung des Weizenmehles von Reis-, Mais- und Buchweizenmehl.

Die Unterscheidung ist nur mittelst einer guten Loupe (ein Mikroskop ist nicht unerlässlich nöthig) möglich; das Mehl dieser drei Samenkornarten erscheint nicht in rundlichen, sondern in scharfeckigen, unregelmässigen und gewöhnlich etwas grösseren Körnchen, als die des Weizenmehles.

Das Maismehl ist ferner dadurch charakterisirt, dass, wenn es mit verdünnter Salpetersäure behandelt, dann mit verdünnter Sodalösung übergossen wird, es nach der Beendigung des Aufbrausens orangegelbe Färbung annimmt, die auch in seinen Mischungen mit Weizenmehl erkennbar ist.

Das Reismehl zeigt nach *Bastelaer* folgende, seine Reinheit charakte-

risirende Eigenthümlichkeit: Man digerirt 20 Grm. Mehl mit Wasser von 11—12° C. unter öfterem Umschütteln während einer Stunde, filtrirt rasch und setzt dem Filtrate eine gleiche Gewichtsmenge kalt gesättigter Pikrinsäurelösung zu. Reines Reismehl giebt hierbei keinen Niederschlag, während die gewöhnlichen übrigen Mehlsorten einen solchen bilden. So das Mehl von Weizen, Roggen, Gerste, Mais, Hafer, Buchweizen, Erbsen und Leinsamen.

3) Unterscheidung des Getreidemehles von Leinsamenmehl.

Um diese, wohl nur bei geringen Mehlsorten vorkommende Verfälschung zu entdecken, soll man ein wenig von dem Mehle auf einer Glasplatte mit Aetzkalilösung (von 14 % Aetzkaligehalt) anrühren und unter einer guten Loupe oder dem Mikroskope betrachten; es zeigen sich bei dieser Behandlung eine Menge kleiner, scharfeckiger, meist röthlicher und glänzender Körperchen, von den Hülsen des Leinsamens herrührend, die so charakteristisch sind, dass man keinen Zweifel an dem Betruge haben kann, wenn sie auftreten.

Ein zweites Verfahren ist folgendes: das fragliche Mehl mit Aether zu schütteln, die klare Flüssigkeit vom Bodensatze abzugiessen, zu verdampfen, bis ein dickflüssiger Rückstand bleibt, zu welchem einige Tropfen frisch bereiteter Lösung von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure gesetzt werden, die ein Erstarren der Flüssigkeit zu einer röthlichen Masse hervorbringen, wenn sie aus Leinöl besteht, was bei Zumischung von Leinsamenmehl zum geprüften Mehle nothwendig in dem ätherischen Auszuge sich finden muss.

c) Weizenmehl und Roggenmehl. Ein auch den Stärkemehlkörnern der Hülsenfrüchte eigenthümliches Verhalten zeigen die mit Wasser benetzten Roggenstärkekörner: es finden sich, unter dem Mikroskope betrachtet, darauf kleine längs- und kreuzförmige Spalten. Nebst diesem Merkmale verräth sich das Roggenmehl durch seine weniger weisse Farbe, seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack und den Mangel an Bildsamkeit.

Bamihl giebt ein Verfahren an, um zu entscheiden, ob im Roggenmehle sich Weizenmehl finde (es wird Weizenmehl dem an manchen Orten geringer besteuerten Roggenmehle zugesetzt, um ein nur als Roggenmehl versteuertes feineres Mehl zu erhalten). Man nehme nach ihm eine trockene Weizenkleie, die man einige Tage in Wasser eingeweicht stehen lässt, bis sie säuerlich riecht, wasche sie mehreremale mit reinem Wasser aus und trockne sie recht aus. Ein Loth des zu prüfenden Mehles wird mit zwei Theelöffeln voll von dieser Kleie und dem nöthigen Wasser zu einem Teige angerührt; diesen Teig legt man in ein Stückchen feiner seidener Müllergaze, formt einen Beutel daraus und umhüllt diesen mit einem zweiten Stück solcher Gaze, so dass es zwei Beutel in einander darstellt, wovon der äussere den inneren nur locker umschliessen

darf. Die Oeffnung der Beutel fasst man fest in der linken Hand und knetet mit der rechten unter Wasser, bis dies nicht mehr milchig abfliesst. Es wird nun der äussere Beutel vom inneren weggezogen und letzterer geöffnet.

Die Kleie im Inneren desselben zeigt sich in der Handfläche bildsam, wenn das Mehl aus reinem Weizenmehle bestand, oder aus solchem, dem weniger als 50 % Roggenmehl zugemischt worden. Man findet ausserdem auf der äusseren Fläche des inneren und auf der inneren Fläche des äusseren Beutels Kleber anhängend. Es ist um so mehr Kleber zwischen den Maschen des inneren Beutels hindurchgetreten, je mehr Roggenmehl dem Weizenmehle zugemischt ist, und bei Ueberschuss von Roggenmehl bleibt bei der Kleie fast gar kein Kleber zurück, sondern derselbe hängt an den Flächen zwischen beiden Beuteln an. Das Roggenmehl, dessen Kleber selbst keine zusammenhängende Masse bildet, hat also noch daneben Einfluss auf den Kleber des Weizenmehls, indem es denselben theilweise durch die feinen Maschen der Gaze führt. Dieses Verfahren, mehr geeignet, Weizenmehl in Roggenmehl zu entdecken, giebt insofern einen Anhaltspunkt für die umgekehrte Absicht, dass man den in der Kleie zurückgebliebenen und den an den Zeugwänden hängenden Kleber gesondert sammeln und die Menge bestimmen kann, woraus man Andeutung über Roggenmehlzusatz bekommt, da dies den Betrag des bei der Kleie zurückbleibenden Klebers auf Kosten des durch die Gaze hindurchgespülten vermindert.

Es soll sich nach *Cailletet* Roggenmehl in Weizenmehl auch auf folgende Art leicht finden lassen. Das Mehl wird mit seinem doppelten Volum Aether geschüttelt, letzterer abfiltrirt und in einer Porzellanschale verdunstet. Zu dem festen Rückstande setzt man für je 20 Grm. Mehl, die man zum Versuche nahm, 1 C. C. eines Gemisches, das aus 3 Vol. Salpetersäure von 1,35 spec. Gew., 3 Vol. Wasser und 6 Vol. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht besteht. Es färbt sich hiebei das fette ausgezogene Oel des Weizens nur gelb, das des Roggens kirschroth, ein Gemenge beider rothgelb.

Andere Mittel der Nachweisung von Roggenmehl in Weizenmehl sind unseres Wissens nicht bekannt geworden; die vorhandenen scheinen, was nicht zu verkennen, noch unzureichend zur Erlangung präciserer Ergebnisse.

Das Roggenmehl, von Getreide gemahlen, welches in nassen Sommern ausreifte, hält oft das giftige Mehl von Mutterkorn beigemengt. In nicht allzufeinem Mehle lässt sich diese Beimengung schon von blossem Auge, oder mit der Loupe in Form bräunlichvioletter Puncte erkennen. Da sich im Mutterkorne Trimethylamin vorfindet, so ist auch der charakteristische Häringsgeruch desselben ein gutes Erkennungsmittel. Der Geruch entwickelt sich besonders deutlich beim Kochen des Mehls mit verdünnter Kalilauge. *Böttger* prüft das Mehl auf Mutterkorn durch vor-

sichtiges Kochen desselben mit Essigäther und einigen Stückchen Oxalsäure. Ist Mutterkorn zugegen, so färbt sich die, über dem Mehle stehende, Flüssigkeit nach dem Erkalten roth.

C. Brot.

§ 162. Ueber die Untersuchung des Brotes ist wenig Neues hinzuzufügen; die meisten Verfälschungen werden dem Mehle schon zugesetzt, und sind in der Brotkrume auf ähnliche Weise wie im Mehle zu ermitteln.

Nach den Untersuchungen mehrerer Chemiker kommt es namentlich in Grossstädten vor, dass die Bäcker dem Teige Kupfervitriol, Alaun oder Zinkvitriol zumischen, um das Brod haltbarer zu machen, oder auch aus schon verdorbenem Mehle noch gut aussehendes Brot zu gewinnen. Diese Salze werden am sichersten in der Asche von 50 Grm. aufgesucht; gutes Weissbrot enthält durchschnittlich 1,07 — 1,50 % Asche; ist solches mit einem der obigen Salze verfälscht, so wird sich dies schon durch einen vermehrten Aschengehalt kund thun, besonders wenn Zinkvitriol oder Alaun zugegen sind, indem von diesen beiden Salzen dem Brote mehr zugesetzt werden kann als von Kupfervitriol, von welch letzterem nach *Kuhlmann* das Brot keinen grössern Zusatz als $^1/_{4000}$ ohne Nachtheil für dessen Aussehen und Geschmack verträgt.

Da beim Veraschen des Brotes, wenn dasselbe Zinkvitriol zugesetzt enthält, sich leicht Chlorzink verflüchtigen kann (durch Doppelumsetzung von schwefelsaurem Zink mit Chlornatrium entstanden), so thut man gut, dasselbe vorher mit Sodalösung oder besser noch mit Kalkmilch zu tränken. Oder man kann auch das Brot durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure verkohlen, dabei sämmtliche vorhandenen Salze in Sulfate umwandeln, und letztere mit Wasser aus dem kohligen Rückstande extrahiren. Die Prüfung der Asche auf die genannten Salze geschieht nach Cap. III. Für den Nachweis von Alaun im Brote hat *Ash Hadon* ein einfaches Mittel angegeben. Er nimmt Krume des verdächtigen Brodes und solche von unverfälschtem und legt sie 12 Stunden in eine Abkochung von Blauholz (Campecheholz), die mit gewöhnlichem (kalkhaltigem) Brunnenwasser gemacht worden ist. Nach dem Herausnehmen und Abwaschen mit Wasser soll das gute Brot oberflächlich nur rothgelb, das alaunhaltige aber dunkelpurpurfarben und bis in grössere Tiefe gefärbt erscheinen. *Carter Moffat* betupft einfach das Brot mit der Blauholztinktur und weist auf diese Weise noch 1 % Alaun nach. Wendet man gleichzeitig kohlensaures Ammoniumoxyd an, so kann ein noch geringerer Gehalt erkannt werden. Auf diese Weise kann auch im Mehle ein Zusatz von $^1/_2$ % Alaun mit Sicherheit nachgewiesen werden.

§ 163. **Zerlegung des Mehles in seine nähern Bestandtheile.**

Die Feuchtigkeit wird durch Austrocknen (im Trockenkasten), wo möglich bei einer wenige Grade über 100° Cels. gehenden Wärme in gewöhnlicher Weise vorgenommen.

Die Fettsubstanz. Man übergiesst getrocknete, abgewogene Mengen des Mehls mit wasserfreiem Aether und schüttelt öfter; nach längerer Digestion wird der Aether abgegossen, und bei gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand wird als Fett bestimmt.

Dextrin (Stärkegummi) wird durch ein längeres Behandeln einer abgewogenen Mehlmenge mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, die Flüssigkeit über dem Wasserbade abgedampft und der getrocknete Rückstand gewogen. Dieser enthält gewöhnlich etwas stickstoffhaltige Substanz, deren Menge (nicht gross) durch die Elementaranalyse (Cap. XIX.) bestimmt werden muss, wenn man dies für nöthig hält.

Stickstoffhaltige Substanzen (Kleber). Nur im Weizenmehle lässt sich das was man Kleber nennt, durch Kneten unter Zufliessen von Wasser zu einer Masse vereinigen und dem Gewichte nach bestimmen. Diese Bestimmung kann aber da selbst nicht als eine genaue gelten, da ein Theil des Klebers immer weggespült wird, und dagegen Kleie, sowie Fettsubstanz mit der zusammengeballten Masse vereinigt bleiben. Eine genauere Methode wäre: den Stickstoff in der Form von Ammoniak nach der Art zu bestimmen, wie Cap. XIX. (Elementaranalyse) angegeben ist, und daraus den Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen zu berechnen. *Peligot* rechnet auf je 16 Theile gefundenen Stickstoffs 100 Theile eiweissartiger Materie.

Stärkemehl. Eine abgewogene Menge des von Dextrin durch Wasser und von Fettsubstanz durch Aether befreiten Mehls wird mit Wasser und einigen Procenten Schwefelsäure gekocht, bis keine Bläuung durch Iodtinctur mehr erfolgt, die Lösung verdünnt und mit kohlensaurem Baryt geschüttelt, bis keine saure Reaction mehr zu beobachten ist, sodann filtrirt und mit Wasser gut nachgewaschen, das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Der Rückstand ist Krümelzucker, von welchem je 18 Gewichtstheile 16 Gewichtstheilen Stärkemehl entsprechen. Es kann indessen die Bestimmung des Stärkemehls auch auf dem oben § 160 S. 800 von *Dragendorf* angegebenen Wege geschehen oder nach der (S. 787) angegebenen Methode von *Sachsse*.

Die Zellensubstanz wird bestimmt durch Uebergiessen des Mehls mit englischer Schwefelsäure, die mit etwas mehr als ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden, und Stehenlassen während 24 Stunden, sodann Erwärmen im Wasserbade, bis die saure Flüssigkeit durch Wasserzusatz nicht mehr getrübt wird, Verdünnen mit Wasser, Filtriren und Auswaschen des Filterinhalts mit warmem Wasser, Trocknen bei 100° C. und Wägen. (Man vergleiche ebenfalls das Verfahren von *Dragendorf*, § 160 S. 800.)

Mineralbestandtheile. Die Einäscherung des Mehls kann in

einer flachen Platinschale über der Weingeistlampe oder Gasflamme wie S. 809 angegeben, geschehen und der Rückstand in gebräuchlicher Weise bestimmt werden.

XXXII. Capitel.

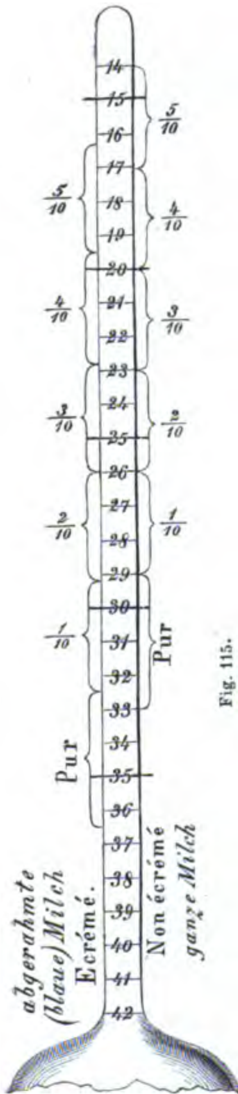
Milch.

§ 164. Die Milch der Säugethiere ist als eine Lösung von Milchzucker, Caseïn (Käsestoff) und Salzen zu betrachten, in welcher sich das Fett in Gestalt sehr kleiner Kügelchen vertheilt findet. Der Gehalt an jedem einzelnen der genannten Bestandtheile wechselt je nach der Thiergattung, dem Alter, dem Futter, der Lebensweise, der Trächtigkeit des Thieres und nach noch anderen Einflüssen.

Dabei ist begreiflicherweise auch eine Veränderung im spec. Gewichte der Milch gegeben; dasselbe kann bei ganz normaler Milch zwischen 1,026 bis 1,032, sogar bis 1,035 schwanken. Ein Mehr- oder Mindergehalt der genannten festen Bestandtheile correspondirt aber nicht einer Zu- oder Abnahme des specifischen Gewichtes. Die Zunahme des Fettgehaltes wird herabdrückend auf das spec. Gewicht wirken, die Zunahme von Milchzucker und Käsestoff aber erhöhend.

Man hat aus diesen Gründen lange Zeit die Untersuchung des spec. Gewichtes einer Milch als unzureichend für deren Werthbestimmung angesehen. Es ist aber richtig, dass nichtsdestoweniger das spec. Gewicht wichtige Andeutungen über die Beschaffenheit einer Milch geben kann. Es ist bekannt und natürlich, dass die hauptsächlichste an derselben vorkommende Verfälschung in Wasserzusatz besteht. Wenn es sich nun auch treffen kann, dass eine mit Wasser verdünnte, vielleicht gar vorher abgerahmte Milch und eine sehr fettreiche rahmartige ganz gleiches spec. Gewicht haben, so wird doch schon das Ansehen beider, jedenfalls aber ein ergänzender Versuch auf den Fettgehalt, hinlängliche Sicherheit gewähren über die Frage, ob die Milch, weil sie schlecht oder weil sie sehr gut sei, ein geringes spec. Gewicht zeige.

Die Ermittelung des spec. Gewichtes einer Milch ist aber immerhin ein unsicheres Mittel für ihre Gehaltsbestimmung, und dies ist um so mehr der Fall, wenn dieselbe mit Aräometern vorgenommen wird. *v. Baumhauer* hat gezeigt, dass die mit birnförmigem Schwimmkörper leicht einsinken, aber einmal zu tief eingesenkt sich nicht wieder heben mögen, Doppelkegel daher vorzuziehen seien, und dass die Rahmbläs-



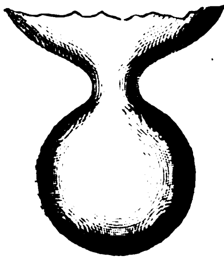


Fig. 115.

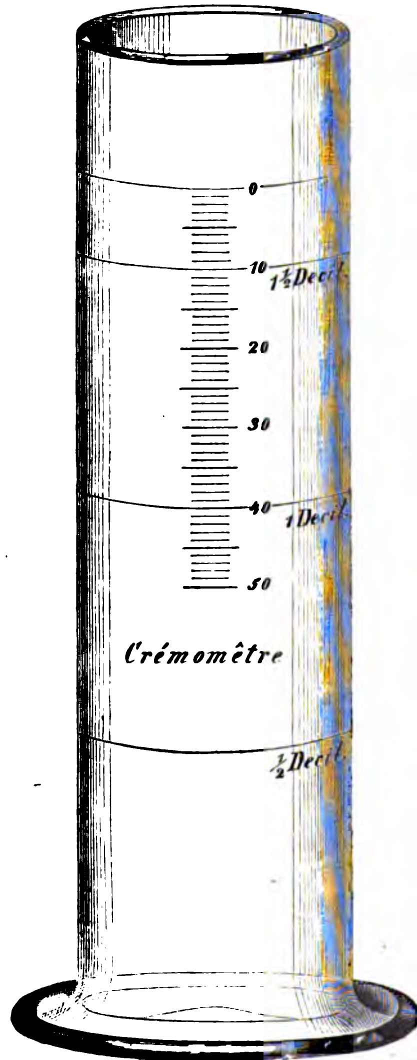


Fig. 116.

chen, die in der Milch stets im Aufwärtssteigen begriffen, das Aräometer mitzuheben bestrebt sind, ähnlich wie kleine Luftbläschen, die sich an dasselbe hängen. Zu ungefähren Andeutungen mögen derartige Instrumente indessen dienen.

Es ist in deutschen Landen ein besonders für Milchuntersuchungen eingerichtetes Aräometer gebräuchlich, die sogenannte *Dörffel*'sche Milchwaage. Wie das Instrument eingerichtet ist, wird in dem Anhange des Buches »Aräometrische Methoden« näher angegeben werden; es sei hier nur gesagt, dass die genannten specifischen Gewichte an demselben zwischen den 15ten und 17ten Grad fallen. Wo man dasselbe polizeilich gebraucht, dürfte festgehalten werden, dass (unter der Voraussetzung, dass das Instrument genau gearbeitet ist) die auf den Markt gebrachte Milch nicht weniger als 14° zeige.

Es muss aber hier schon bemerkt werden, dass das Instrument durch ein anderes empfindliches Aräometer, oder ein Saccharimeter ersetzt werden kann, ja zweckmässig durch letzteres ersetzt würde, weil 2 Grade des Saccharimeters nur ungefähr einem Grade der Milchwaage entsprechen, diese also minder genaue Angaben macht. Im Falle, dass man sich eines anderen Aräometers bedient, hat man sich für die Normalmässigkeit der Milch an die Grade zu halten, die den obengenannten specifischen Gewichten entsprechen.

Ch. Müller gründet auf die Bestimmung des spec. Gewichtes ein Verfahren zur Milchprüfung, welches leicht und ziemlich rasch auszuführen ist und in den meisten Fällen befriedigende Resultate liefert. Man bestimmt zunächst das spec. Gewicht der ganzen Milch, hierauf das spec. Gewicht der abgerahmten Milch und zieht aus den erhaltenen Resultaten Schlüsse auf die Qualität der zu untersuchenden Probe. *Müller* benutzt hierzu folgende Instrumente.

L a c t o d e n s i m e t e r (Milchdichtigkeitsmesser von *Quevenne*), ist eine gewöhnliche sogenannte Senkwaage, aus Glas gefertigt (Fig. 115, S. 821), welche in Grade eingetheilt ist. Die Grade geben das spec. Gewicht, D, in der Weise an, dass z. B. $31^0 = 1{,}031$; $42^0 = 1{,}042$ spec. Gewicht, D, entspricht. Die Figur zeigt, dass die Scale in zweierlei Weise gedeutet wird: die rechte Seite ist zu nehmen, wenn ganze, nicht abgerahmte Milch gewogen wurde; das Wort pur und die Bruchzahlen $^1/_{10}$, $^2/_{10}$ etc. für die Menge zugesetzten Wassers brauchen keiner weiteren Erklärung. Die linke Seite bezieht sich auf Wägungen von abgerahmter Milch. Die nebenstehenden Tabellen erlauben, die bei verschiedenen Temperaturen vorgenommenen Wägungen auf die Normaltemperatur zurückzuführen.

C r e m o m e t e r (Rahmmesser), ist ein graduirter Glascylinder (Fig. 116, S. 821) von bestimmtem Durchmesser; der Cylinder darf weder zu eng, noch zu weit sein, denn zu dünne Milchsäulen geben wechselnde Resultate, zu weite Cylinder sind unpraktisch. Man hat sich daher genau an die in Fig. 116 angegebenen Grössenverhältnisse zu halten.

Correctionstabelle für ganze (nicht abgerahmte) Milch.

Wärmegrade der Milch.

D	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
14	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7	13,8	14	14,1	14,2	14,4	14,6	14,8
15	14,2	14,3	14,4	14,5	14,6	14,7	14,8	15	15,1	15,2	15,4	15,6	15,8
16	15,2	15,3	15,4	15,5	15,6	15,7	15,8	16	16,1	16,3	16,5	16,7	16.9
17	16,2	16,3	16,4	16,5	16,6	16,7	16,8	17	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9
18	17,2	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	18	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9
19	18,2	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	19	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9
20	19,1	19,2	19,3	19,4	19,5	19,6	19,8	20	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9
21	20,1	20,2	20,3	20,4	20,5	20,6	20,8	21	21,2	21,4	21,6	21,8	22
22	21,1	21,2	21,3	21,4	21,5	21,6	21,8	22	22,2	22,4	22,6	22,8	23
23	22,1	22,2	22,3	22,4	22,5	22,6	22,8	23	23,2	23,4	23,6	23,8	24
24	23,1	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,8	24	24,2	24,4	24,6	24,8	25
25	24	24,1	24,2	24,3	24,5	24,6	24,8	25	25,2	25,4	25,6	25,8	26
26	25	25,1	25,2	25,3	25,5	25,6	25,8	26	26,2	26,4	26,6	26,9	27,1
27	26	26,1	26,2	26,3	26,5	26,6	26,8	27	27,2	27,4	27,6	27,9	28,2
28	26,9	27	27,1	27,2	27,4	27,6	27,8	28	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2
29	27,8	27,9	28,1	28,2	28,4	28,6	28,8	29	29,2	29,4	29,6	29,9	30,2
30	28,7	28,8	29	29,2	29,4	29,6	29,8	30	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2
31	29,7	29,8	30	30,2	30,4	30,6	30,8	31	31,2	31,4	31,7	32	32,3
32	30,6	30,8	31	31,2	31,4	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,7	33	33,3
33	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,7	34	34,3
34	32,5	32,7	32,9	33,1	33,3	33,5	33,8	34	34,2	34,4	34,7	35	35,3
35	33,4	33,6	33,8	34	34,2	34,4	34,7	35	35,2	35,4	35,7	36	36,3

Correctionstabelle für abgerahmte (blaue) Milch.

Wärmegrade der Milch.

D	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
18	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	17,9	18	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8
19	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	18,9	19	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8
20	19,3	19,4	19,5	19,6	19,7	19,8	19,9	20	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8
21	20,3	20,4	20,5	20,6	20,7	20,8	20,9	21	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8
22	21,3	21,4	21,5	21,6	21,7	21,8	21,9	22	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8
23	22,3	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23	23,1	23,2	23,4	23,6	23,8
24	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,9	24	24,1	24,2	24,4	24,6	24,8
25	24,1	24,2	24,3	24,4	24,5	24,6	24,8	25	25,1	25,2	25,4	25,6	25,8
26	25,1	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,8	26	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9
27	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,8	27	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9
28	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,8	28	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9
29	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,8	29	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
30	29,1	29,2	29,3	29,4	29,5	29,6	29,8	30	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9
31	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31	31,2	31,4	31,6	31,8	32
32	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,6	32,8	33
33	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,6	33,8	34
34	33,1	33,2	33,3	33,3	33,5	33,6	33,8	34	34,2	34,4	34,6	34,8	35
35	34	34,1	34,2	34,3	34,4	34,6	34,8	35	35,2	35,4	35,6	35,8	36
36	35	35,1	35,2	35,3	35,4	35,6	35,8	36	36,2	36,4	36,6	36,9	37,1
37	36	36,1	36,2	36,3	36,4	36,6	36,8	37	37,2	37,4	37,6	37,9	38,2
38	37	37,1	37,2	37,3	37,4	37,6	37,8	38	38,2	38,4	38,6	38,9	39,2
39	37,9	38	38,2	38,3	38,4	38,6	38,8	39	39,2	39,4	39,6	39,9	40,2
40	38,8	38,9	39,1	39,2	39,4	39,6	39,8	40	40,2	40,4	40,6	40,9	41,2

Unmittelbar vor der Anwendung zur Untersuchung muss die Milch gut umgeschüttelt werden, denn bei ruhigem Stehen werden die oberen Schichten butterreicher als die unteren.

Die vollständige Ausführung der Untersuchung zerfällt in drei Operationen; oft genügt schon die erste Probe, um ein richtiges Urtheil abgeben zu können, worauf selbstverständlich die weiteren Operationen nicht ausgeführt zu werden brauchen.

Erste Operation. Man füllt den als einfacher Glascylinder dienenden Cremometer bis zwei Finger breit unter den Rand, senkt den Lactodensimeter ein und liest, sobald er zur Ruhe gekommen, den Grad der Dichtigkeit ab. Hierauf senkt man nach Entfernung des Lactodensimeters ein Thermometer ein und bestimmt die Temperatur der untersuchten Milch. Nachdem mit Hülfe der Tabelle die Dichtigkeit auf die Normaltemperatur zurückgeführt ist, findet man auf dem Lactodensimeter die Qualitätsangabe. Fällt z. B. der Grad der Milch zwischen 29 und 33, so zeigt die rechte Seite reine Milch an; fällt er zwischen 26 und 29, so findet man $^1/_{10}$ beigemischtes Wasser etc.

Zweite Operation. Man stellt den Cremometer so, dass der obere mit 0 bezeichnete Kreis und das Auge des Beobachters in eine horizontale Ebene zu liegen kommen und füllt nun bis zum 0-Kreise. Nach 24 Stunden notirt man die gebildete Rahmschicht; die abgelesenen Grade geben Rahmprocente an. Eine gute Milch, wie sie von ganzen Stallungen zusammenkommt, soll 10—14% Rahm liefern.

Dritte Operation. Nachdem die Rahmprocente bekannt sind, wird der abgeschiedene Rahm mit einem halbkugelförmigen Löffelchen vollständig entfernt. Hierauf bestimmt man, wie bei der 1. Operation, durch Einsenken des Lactodensimeters die Grade der abgerahmten Milch und die Temperatur. Die Scale auf der linken Seite des Lactodensimeters giebt Aufschluss über die Qualität.

Bei Gebrauch der Correctionstabellen ist zu bemerken, dass die obere horizontale Reihe (8—20) die Wärmegrade der Milch (Grade nach Celsius), die erste verticale Reihe links (14—35) die Grade des Lactodensimeters oder die Dichtigkeit, D, angiebt.

Das eben beschriebene Verfahren bietet keine Sicherheit, wenn es sich um die Milch einzelner Individuen handelt; kann dagegen mit Befriedigung prakticirt werden, wo eine Mischung von Milch von mehreren Kühen ganzer Stallungen (wie wir sie gewöhnlich als Handelswaare haben) zu untersuchen ist.

Zur Bestimmung des Rahmes kann statt des Cremometers auch die sogenannte *Kraker*'sche Milchglocke (Fig. 117, S. 825) gebraucht werden.

Sie besteht aus einem flachen, nach unten trichterartig ausgezogenen und hier mit einem langgestielten Glasstöpsel versehenen Gefässe, welches mit einer Glasplatte bedeckt und in ein passendes Statif eingehängt wird

(letzteres ist in der Regel zur gleichzeitigen Aufnahme von 3 Milchglocken eingerichtet.) Man giesst in dieses Gefäss aus einem graduirten Cylinder (Fig. 118) 100 C. C. Milch und lässt nach erfolgter Aufrahmung die

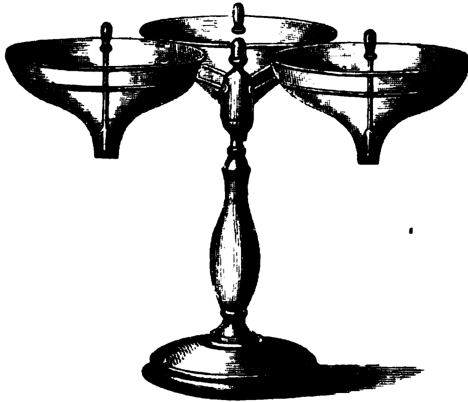


Fig. 117.



Fig. 118.

unter der Rahmschicht stehende Milch in den Cylinder zurückfliessen. Wenn man schliesslich den Abfluss nur tropfenweise vor sich gehen lässt, so gelingt es leicht, den in der Glocke zurückbleibenden Rahm scharf von der Milch zu trennen. Das Volumen der letzteren wird im Cylinder gemessen; was an 100 fehlt, ist Rahm.

Ein anderes physikalisches Mittel der Milchuntersuchung, das Galaktoskop von *Donné*, beruht auf der Zunahme der Undurchsichtigkeit der Milch mit der Zunahme ihres Fettgehaltes; es möchte indess demselben, schon weil es nur einen Mischbestandtheil berücksichtigt, kaum grosser Werth beizulegen sein.

Auch die Apparate von *Vogel*, *Reischauer* etc., welche sich auf dasselbe Princip gründen, liefern nach Untersuchungen von *Krämer* und *Schulze* kaum bessere Resultate.

In neuerer Zeit ist von *Heusner* ein Lactoscop construirt worden, welches sich durch Einfachheit und Handlichkeit auszeichnet und vor allen anderen Lactoscopen den Vorzug hat, dass es keiner künstlichen Beleuchtung bedarf. Zur Nachweisung, dass eine Abrahmung der Milch stattgefunden hat, soll es sicherere Resultate geben als die Milchwaage; in Verbindung mit der letzteren, aber bei der Milchcontrole gute Dienste leisten. Das einfache Instrument besteht (Fig. 119, S. 826) aus zwei Glasplatten *a* und *b*, welche mit der Messingplatte *c c* fest verkittet sind. Die dadurch entstehenden zwei Spalte *d* und *e* dienen zur Aufnahme der zu vergleichenden und zu prüfenden Milch, und zwar wird *e* mit Normalmilch oder einer Flüssigkeit von genau derselben Durchsichtigkeit wie diese gefüllt, während in *d* die zu prüfende Milch gebracht wird. Die bei der Beobachtung

dem Auge abgewandte Glasscheibe ist auf der inneren Seite mit feinen und stärkeren schwarzen, eingebrannten Linien versehen, und schliesslich ist um die Scheiben der nöthigen Dichtung wegen ein Gummiring

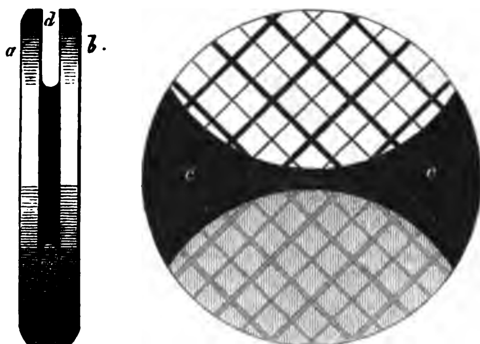


Fig. 119.



Fig. 120.

gelegt. Bei der Prüfung wird der Apparat in die zu untersuchende Milch gebracht und durch Lüften bei *d* der obere Spalt damit gefüllt. Nachdem dann der Apparat gut abgetrocknet ist, wird er gegen das Licht gehalten und beobachtet, ob auf beiden Hälften die Linien mit gleicher oder verschiedener Intensität sichtbar sind. Treten bei der zu prüfenden Milch die Linien schärfer hervor als bei der Normalmilch, so ist sie durchsichtiger, daher abgerahmt oder mit Wasser versetzt. Ueber die Art und Grösse der Verfälschung muss dann eine genaue Analyse Aufschluss geben.

Genauer als mit den optischen Prüfungsmethoden lässt sich das Fett mit dem Lactobutyrometer bestimmen. Diese Instrumente gründen sich auf folgendes Princip.

Wenn man Milch nach Zusatz einiger Tropfen von Kali- oder Natronlauge*) mit Aether durchschüttelt, so nimmt der letztere das Milchfett auf, und setzt man dann Weingeist hinzu, so wird das Fett zum grössten Theile abgeschieden in Form einer ganz concentrirten ätherischen Lösung. Letztere sammelt sich als durchsichtige Oelschicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit an; aus ihrem Volumen kann, unter Zuhülfenahme einiger Correctionen, die Menge des vorhandenen Fettes berechnet werden.

*) Dieser Zusatz ist nöthig, um das Milchfett in Aether löslich zu machen; unterlässt man denselben, so löst der Aether nur einen Theil des Milchfettes auf (und zwar um so weniger, je frischer die Milch ist).

Auf diesem Verhalten des Milchfettes beruht die Bestimmung desselben mittels des von *Marchand* construirten Lactobutyrometers (Fig. 120, S. 826). Dasselbe besteht aus einer 10 — 11 mm weiten Glasröhre, welche am einen Ende geschlossen ist und ungefähr 40 C.C. fasst. Vom geschlossenen Ende ab sind auf derselben drei gleiche Theile, jeder zu 10 C.C., abgetheilt; die oberste, der Oeffnung nächste dieser Abtheilungen ist in C. C., und die obersten 4 oder 5 C. C. sind in Zehntel getheilt.

Man gebraucht das Instrument in folgender Weise: Man füllt es bis zum ersten Theilstriche mit der zu untersuchenden Milch, fügt nach Zusatz von 2 oder 3 Tropfen Natronlauge Aether bis zum zweiten Theilstriche hinzu, verschliesst die Oeffnung der Röhre mit dem Finger oder mit einem Korkstopfen und schüttelt tüchtig durch. Dann füllt man die Röhre bis zum dritten Theilstriche mit Weingeist von 86 bis 90 Vol.-Procent, schüttelt noch einmal um und stellt sie nun in ein Gefäss mit warmem Wasser (von circa 40° C.). Man wartet, bis die auf der Oberfläche sich ansammelnde Oelschicht sich nicht weiter vermehrt und liest dann an der Theilung das Volumen derselben ab.

Um aus diesem Volumen das Gewicht des vorhandenen Fettes in Grammen zu erhalten, multiplicirt man die Anzahl der gefundenen C. C. mit 0,233 und addirt zum Product 0,126 hinzu. Nach *Marchand* enthält nämlich 1 C. C. der Oelschicht 0,233 Grm. Fett. Es wird aber durch den Weingeistzusatz nicht alles Fett abgeschieden, sondern ein Theil bleibt in der unter der Oelschicht befindlichen ätherisch-weingeistigen Flüssigkeit gelöst. *Marchand* giebt nun an, dass die letztere Menge constant sei und für 10 C. C. Milch (d. h. für die zu jeder Bestimmung in Anwendung kommende Quantität) 0,126 Grm. betrage; dieses Quantum muss man also dem aus dem Volumen der Oelschicht berechneten Fett hinzuzählen.

Nach *Schmidt* und *Tollens* erfolgt die Abscheidung des Fettes durch Alkohol von 86 bis 90 % nicht so gut, als durch einen stärkeren Alkohol von 92 %. Ebenso ist es nöthig, nach dem Erwärmen auf 40° vor dem Ablesen der Fettschicht den Apparat in 20° warmes Wasser zu tauchen und bis zu dieser Temperatur abzukühlen, indem bei zu hoher Temperatur ein grosser Theil des Fettes in der darunter befindlichen Alkoholätherschicht gelöst bleibt. Ausserdem ergab sich, dass nach der von *Marchand* angegebenen Berechnungsweise bei normaler Milch 0,6 % Fett zu viel und bei Rahm sogar bis 8 % Fett zu wenig gefunden wurde, gegenüber den analytischen Fettbestimmungen. *Schmidt* und *Tollens* haben deshalb Formeln aufgestellt, nach denen man aus den Zehntel-Kubikcentimetern der Fettschicht (a), welche sich aus 10 C. C. Milch ergeben, den Fettgehalt in 100 C. C. Milch (P) und daraus mit Hülfe des spec. Gewichtes der Milch den Procentgehalt derselben an Fett berechnen kann:

Für 1 — 4,3 Grm. Fett in 100 C.C. Milch ist $P = a \times 0{,}204 + 1{,}135$
- 4,3 — 5 - - - 100 - - - $P = a \times 0{,}216 + 1{,}135$
- 5 — 6 - - - 100 - - - $P = a \times 0{,}354 - 1{,}42$
- 6 — 8 - - - 100 - - - $P = a \times 0{,}496 - 4{,}40$
- 8 — 21 - - - 100 - - - $P = a \times 0{,}497 - 4{,}36$

Mit Hülfe der vorstehenden Formeln ist folgende Tabelle berechnet worden:

Zehntel C.C. Fettschicht aus 100 C.C. Milch	Fettgehalt in 100 C.C. Milch in Grm.	Zehntel C.C. Fettschicht aus 100 C.C. Milch	Fettgehalt in 100 C.C. Milch in Grm.
50	20,49	15	4,19
45	18,00	14	3,99
40	15,52	13	3,78
35	13,03	12	3,58
30	10,55	11	3,38
25	8,06	10	3.17
20	5,66	9	2,97
19	5,23	6	2,36
18	4,98	3	1,75
17	4,80	0	1,13
16	4,59		oder weniger

Ein etwas anders eingerichtetes Lactobutyrometer wurde von *I. Salleron* in Paris construirt; dasselbe ist in Fig. 121 dargestellt. Bei demselben wird die Fettschicht vermittelst einer Hülse von Messingblech gemessen, welche sich auf der Glasröhre hin- und herschieben lässt; dieselbe trägt eine Theilung und ist mit einem Schlitze versehen, durch welchen hindurch man die Fettschicht bequem beobachten kann.

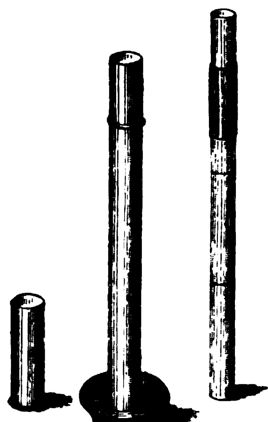


Fig. 121.

Der Zweck dieser Abänderung ergiebt sich aus Folgendem: Wenn man die Röhre bis zum dritten Theilstriche mit Milch, Aether und Weingeist gefüllt hat und dann umschüttelt, so erfolgt bei der Vermischung des Weingeistes mit den anderen Flüssigkeiten eine Contraction oder Raumverminderung. In Folge derselben fällt nach dem Umschütteln der obere Rand der Flüssigkeit nicht mehr mit dem dritten Theilstriche und bei dem Original-Instrumente mit dem Anfangspunkte der feinen Theilung zwischen dem zweiten und dritten Theilstriche zusammen; es wird dadurch die Messung der Fettschicht ein wenig unbequem gemacht. Bei Anwendung der Hülse fällt dieser Uebelstand fort, da man durch Hin- und

Herschieben den Anfangspunkt der Theilung leicht auf den oberen Rand der Fettschicht einstellen kann.

Ferner ist die Theilung der Hülse bei dem *Salleron*'schen Lactobutyrometer etwas anders eingerichtet, als die zum Messen der Fettschicht bestimmte Theilung des Originalinstrumentes; die Zahlen der ersteren geben nämlich unmittelbar den dem Volum der Fettschicht entsprechenden Fettgehalt der Milch in Grammen an, berechnet auf 1000 C.C. Milch. Demgemäss trägt der Anfangspunkt der Theilung die Zahl 12,6, entsprechend den 12,6 Grm. Fett, welche nach *Marchand*'s Angaben pro 1000 C. C. Milch in der ätherisch-weingeistigen Flüssigkeit gelöst bleiben und daher der aus dem Volumen der Oelschicht ermittelten Fettmenge hinzugerechnet werden müssen.

Endlich ist dem *Salleron*'schen Instrumente noch eine Vorrichtung zum Erwärmen der Glasröhre beigegeben. Sie besteht aus einem Blechcylinder, dessen unteres Ende in eine kleine Blechschale hineingelöthet ist. Man füllt den Cylinder mit Wasser, giesst Weingeist in die Schale, zündet denselben an und lässt ihn brennen, bis das Wasser im Cylinder die Temperatur von 40° C. erreicht hat; sodann stellt man die Glasröhre in das warme Wasser hinein.

Wie man sieht, haben alle von *Salleron* am Lactobutyrometer gemachten Abänderungen nur den Zweck, den Gebrauch des Instrumentes bequemer zu machen, ohne dass durch dieselben das Wesen der Methode verändert wird.

Die chemische Untersuchung der Milch kann gerichtet sein 1) auf den Gehalt derselben; und zwar sind die Methoden zu unterscheiden, die dahin zielen, den Gesammtgehalt der in der Milch vorhandenen Körper zu bestimmen, von denjenigen, die sich auf sämmtliche Bestandtheile oder nur auf einen Bestandtheil, Zucker oder Fett etc. beschränken; 2) aber kann es sich bei derselben um Ausmittelung von Verfälschung handeln.

Der Gesammtgehalt der Milch lässt sich zwar durch Eindampfen unschwer bestimmen: allein das Verfahren bedarf einige Vorsicht und Zeitaufwand.

Dampft man Milch ab, so überzieht sie sich mit einem Häutchen, und beim Kochen steigt sie leicht über. Diesem Uebelstande wird durch einen Kunstgriff abgeholfen. *Haidlen* begegnet dem Uebelstande dadurch, dass er in eine flache Porzellanschale, genau abgewogen, etwa 1 Loth gepulverten Gyps bringt, ebensoviel Milch zusetzt und siedet, bis das Ganze breiartige Consistenz annimmt, sodann auf dem Wasserbade verdampft, bis mehrere Wägungen, zwischen welchen wieder einige Zeit erwärmt worden, das gleiche Resultat zeigen. Man erfährt den durch den Gewichtsverlust sich ergebenden Wassergehalt der Milch, wenn man vorher die leere Schale, das Gypspulver und das Gewicht der Milch genau bestimmt hatte, und so mittelbar den Gehalt an festen Bestandtheilen.

Diese sollen allerwenigstens 11,5% vom Gewichte der Milch betragen, in guter Kuhmilch belaufen sie sich bis auf 13%, allein ein Trockengehalt von 11% darf schon als ein Zeichen angesehen werden, dass eine starke Verfälschung durch Abrahmen oder Wasserzusatz nicht stattfand.

Wollte man den Fettgehalt noch besonders bestimmen, so wäre das mit dem Milchrückstande gemengte Gypspulver mit Aether wiederholt in einem Extractionsapparate zu behandeln, zu filtriren, und der Rückstand wieder zu trocknen und zu wägen, wobei der Gewichtsverlust dem Fettgehalte entspräche.

Der zu dem Versuche dienende Gyps wird dargestellt durch Löschen gebrannten Gypses, Pulvern, vollständiges Austrocknen bei 100° C. und Aufbewahren in trocknen, wohlverschlossenen Flaschen.

F. Schulze wägt in einer kleinen Platinschale 0,4 bis 0,5 Grm. Milch ab, fasst die Schale mit einer Pincette und bewegt sie über einer ganz kleinen Gasflamme vorsichtig hin und her, bis alles Wasser verdunstet ist und der Rückstand sich gelb gefärbt hat. Durch nochmaliges Wägen erhält man die Quantität Trockensubstanz. Diese Methode ist äusserst einfach, erfordert nur wenig Minuten zu ihrer Ausführung und giebt genaue Resultate, wie aus Controlversuchen, die von *Krämer* und *Schulze* ausgeführt wurden, hervorgeht.

Wicke empfiehlt anstatt des Gypses, dessen Wassergehalt einige Unsicherheit bringen kann, schwefelsauren Baryt. *Otto* und *Brunner* bedienen sich zum gleichen Zwecke reinen, ziemlich feinen Quarzsandes. Ersterer mengt den Sand mit der Milch, nachdem sie schon angefangen dicklich zu werden, verdampft bei einer Temperatur, die 85° C. nicht übersteigt, auf dem Luftbade bis zum Krümlichwerden der Masse und da erst steigt er auf 100 C. Wird so verfahren, so wird die Masse nicht braun.

Brunner beschreibt ein Verfahren, von dem er angiebt, es bedürfe nicht mehr als 25 Minuten Zeit zur Ausführung. Er tarirt ein Gläschen mit der zu untersuchenden Milch auf einer empfindlichen Waage möglichst genau, giesst alsdann eine kleine Menge davon, etwa 5—6 Grm., in ein flaches blechernes Schälchen von ungefähr $2^1/_2$ Zoll Durchmesser, ersetzt das Herausgenommene auf der Waage durch Gewichte, wodurch man die Menge der in Arbeit genommenen Milch auf etwa 0,01 Grm. genau bestimmt. Nun wird etwa 30 Grm. gröblich zerstossener und von dem feinen Pulver durch ein Sieb befreiter Quarz zugesetzt und Alles mittelst eines kleinen Spatels untereinandergerührt, so dass die Milch von dem Quarzpulver aufgesogen wird und mit demselben ein gleichmässig feuchtes Pulver bildet. Hierauf wird das Schälchen mit seinem Inhalte und dem kleinen Spatel genau tarirt und auf einem Wasserbade bei Kochhitze unter öfterem Umrühren behandelt. Nach einer Viertelstunde wird das Schälchen wieder auf die Waage gebracht und die Menge des verdampften Wassers durch Auflegen von Gewichten bestimmt. Obgleich

bei den oben angegebenen Verhältnissen in dieser Zeit das Austrocknen vollendet sein wird, so ist es doch zweckmässig, sich dessen durch nochmaliges Einsetzen des Schälchens in das kochende Wasserbad während 5 Minuten zu versichern. Man wird jedoch selten noch eine Gewichtsabnahme beobachten.

Als ganz besonders förderlich und sicher in den Resultaten stellt sich uns die Methode von *v. Baumhauer* dar, der gröberen, von Staub befreiten, geglühten und mit Salzsäure und zuletzt mit Wasser ausgezogenen Sand in ein Papierfilter bringt, das Ganze bei einer Temperatur von 110° C. trocknen und im Exsiccator wieder erkalten lässt und dann abwägt. Das Filter, das einen oberen Durchmesser von 5 cm hat, hängt in einem Glasringe von 4 cm Durchmesser und dieser hat drei Glashäkchen nach aussen gekehrt, mittelst deren er in einem runden Ausschnitte eines Kupferbleches aufgehängt werden kann. Das Blech hat 3 Füsse und mehrere, 6 — 8 solcher Löcher, die nummerirt sind, so dass es zur gleichzeitigen Vornahme mehrerer Milchanalysen dienen kann. Das Abwägen geschieht durch Herausnehmen des Ringes sammt dem Filter und Aufhängen in einem Bechergläschen, dessen Boden abgesprengt worden. Filter, Sand, Ring und das als Fuss dienende Gläschen erreichen ein Gewicht von höchstens 70 Grm. Die Milch wird auf 15° C. gebracht, daraus 10 C.C. genau abpipettirt und tropfenweise in den Sand fallen gelassen, der mehr als diese Menge aufzusaugen im Stande ist. Geschähe es, dass einige Tropfen unten abliefen, so wäre der Versuch zu wiederholen und zwar zuerst nur mit 5 C.C. Milch, welchen weitere 5 C.C. zugefügt werden, nachdem die erste Portion getrocknet ist. Die Kupferplatte sammt allen nummerirten, mit Sand gefüllten und mit Milch befeuchteten Filtern wird nun in einen Trockenkasten gebracht und in einem Luftstrome, den man durch einen Aspirator hervorbringt und der anfangs nur 60 — 70° C. warm ist, zuletzt aber auf 105° C. gebracht wird, ausgetrocknet. *v. Baumhauer* beschreibt ein kupfernes Oelbad mit 3 doppelten Wänden, gut schliessendem Deckel, durch welchen ein Thermometer eingesenkt wird, und der ferner eine Röhre, die zum Aspirator führt, aufzunehmen hat, während durch das Oel hindurch und in den Trockenraum mündend eine Kupferröhre geführt ist, die mit einem Chlorcalciumrohre in Verbindung steht, so dass der Luftstrom getrocknet und warm in den Trockenraum eintritt und die Feuchtigkeit gegen den Aspirator hin abführt. Ein getrockneter Luftstrom und die allmähliche Steigerung der Temperatur ist nothwendig, aber den Apparat, um beides hervorzubringen, kann man wohl in verschiedenen Modificationen herstellen, ein Luftbad z. B. wäre schon viel einfacher. In 4 — 5 Stunden ist das Trocknen beendigt, die Filter lässt man eine Stunde lang, bis zur völligen Abkühlung, in dem Exsiccator und wägt. Die Gewichtsdifferenz ist der Trockengehalt der Milch in 10 C.C.

Will man ausser dem Rückstande an festen Bestandtheilen auch den

Fettgehalt bestimmen, so setzt man die Filter auf entsprechende Trichter, über deren Stiel ein Kautschukrohr mit Quetschhahn geschoben ist. Man giesst auf den Sand wasserfreien Aether, bedeckt den Trichter mit einer Glasplatte, öffnet nach $^1/_2$ Stunde den Hahn, lässt den Aether ab, wiederholt dies noch zweimal, spült zuletzt mit Aether nach (es braucht für jede Portion der Milch 700 C. C. Aether ungefähr), trocknet wiederum im Trockenkasten und wägt. Der Gewichtsverlust ist als Fett der Milch zu notiren. Diese Methode ist einfacher und selbst genauer als die Bestimmung des Fettes durch Verdunsten des Aethers.

Den Zuckergehalt bestimmt man durch Zurückbringen der Filter in die ausgewaschenen Trichter und Aufgiessen von warmem Wasser, wie es oben für die Behandlung mit Aether beschrieben wurde, Auswaschen und Sammeln der Lösung in einem untergestellten Kölbchen, das 100 C.C. fasst und eine Marke an der Stelle hat, bis zu welcher die 100 C.C. Flüssigkeit reichen. Man braucht nur höchstens 90 C.C. Wasser zum völligen Extrahiren des Zuckers. Es wird bis auf 100 C.C. aufgefüllt und diese Lösung zur Zuckerbestimmung durch die Kupferprobe (siehe Cap. XXX) benutzt. Man kann mit reinem Milchzucker einen controlirenden Versuch machen um zu erfahren, wie die Probeflüssigkeit gegenüber dem Milchzucker normirt ist, und auf Milchzucker berechnen.

Den Käsestoff endlich kann man bestimmen durch nochmaliges Trocknen der Filter und Abwägen.

Mit obigem Verfahren *Baumhauer's* ist, wie gezeigt worden, der grosse Vortheil verbunden, alle einzelnen Hauptbestandtheile bestimmen zu können, und sicher ist, dass nur eine ganze Analyse rechten Einblick in die Beschaffenheit einer Milch gewähren kann.

Folgende Methode der Milchanalyse, welche alle Bestandtheile berücksichtigt, giebt gute Resultate und mag hier besonders empfohlen werden.

25 C.C. Milch werden in einer Platinschale mit einer gewogenen Menge Sand oder Gyps unter öfterem Umrühren im Wasserbade zur Trockne verdampft, und hierauf bei 96° im Luftbade bis zum constanten Gewichte getrocknet. Man erhält auf diese Weise die Gesammtmenge der Trockensubstanz und somit auch den Wassergehalt in 25 C.C. Milch. Aus dem spec. Gewichte der Milch ergiebt sich das Gewicht der angeangewandten 25 C.C. und somit durch einfache Rechnung der Trockensubstanzgehalt in Procenten.

Zur Fettbestimmung wird die trockene Masse im zerriebenen Zustande vorsichtig in einen Fettextractionsapparat gebracht und darin ca. 8 Stunden lang mit absolutem Aether extrahirt. Das nach Beendigung der Extraction und nach dem Verdampfen des Aethers in dem vorher tarirten Kölbchen zurückbleibende Fett wird auf dem Wasserbade bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Zum Extrahiren bedient man sich zweckmässig des Extractions-

apparates von *Tollens* (Fig. 122). Das 3 cm weite und 30 cm hohe Glasrohr *a* steht bei *c* mit einem aufrechtstehenden Kühler in Verbindung und enthält im Innern ein engeres Rohr von 2 cm Weite, welches oben offen, unten mit Filtrirpapier zugebunden ist und zur Aufnahme der zu extrahirenden Substanz dient. Ein gebogenes Glasstäbchen hindert das feste Anliegen der Filterfläche auf der Verengung des Rohres *a*. Die aus dem Kolben *b* aufsteigenden Aetherdämpfe werden in dem Kühler condensirt, gelangen in Tropfen in das innere Rohr und extrahiren den Inhalt derselben, worauf der Aether nach *b* zurückfiltrirt. Man regulirt die kleine Flamme unter *b* so, dass stets eine 1 bis 2 cm hohe Schicht Aether über der zu extrahirenden Substanz steht. — Von *Soxhlet* ist zu demselben Zwecke der Apparat Fig. 123 angegeben, vermittelst dessen die Extraction des gypshaltigen Milchtrockenrückstandes binnen einer halben Stunde bewerkstelligt werden kann, in welcher Zeit derselbe 12 bis 14 Mal mit warmem Aether ausgewaschen wird. Das unten geschlossene Rohr *A* ist 35 mm weit und 150 mm hoch, am Boden desselben ist das 15 mm weite und 105 mm lange Rohr *B* angeschmolzen. Das Heberrohr *D* ist 2 bis 3 mm weit, steht mit dem unteren Theile von *A* in Verbindung und mündet in das Rohr *B* ein, welches letztere mit dem Aetherkölbchen verbunden wird, während der obere Theil von *A* mit dem Kühler in Verbindung steht. Das Rohr *C* führt die Aetherdämpfe durch *A* nach dem Kühler, von wo sie condensirt nach *A* zurückfliessen. Die zu extrahirende Substanz wird in eine Hülse von Filtrirpapier gefüllt, die 4 mm enger wie die Röhre *A* ist, und die mit Hülfe eines Holzcylinders durch Umwickeln desselben mit dem Filtrirpapier leicht herzustellen ist. Die Hülse wird in *A* auf einen Metall- oder Glasring gestellt und nur so hoch gemacht, dass der obere Rand derselben 3 mm unter dem höchsten Punkte des Heberrohres liegt, weil anderen Falles dieselbe Fett zurückhält. Damit der Aether nichts von der zu extrahirenden Substanz herausschlämmen kann, wird dieselbe oben mit Baumwolle lose be-



Fig. 122.

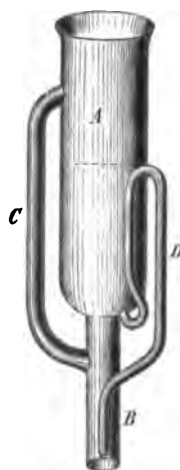


Fig. 123.

deckt. Im Uebrigen ist die Functionirung des Apparates ohne Weiteres verständlich.

Zur Bestimmung des Caseïns werden 20 C. C. Milch auf 400 C. C. mit Wasser verdünnt und unter Umrühren tropfenweise so lange mit verdünnter Essigsäure versetzt, als noch eine flockige Fällung entsteht. Alsdann leitet man durch die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang reine gewaschene Kohlensäure, lässt 12 Stunden ruhig stehen und filtrirt auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter. Das auf dem Filter zurückbleibende Caseïn wird zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen und nach dem Trocknen bei 110° dem Gewichte nach bestimmt. Das wässerige Filtrat wird eingekocht, das sich hierbei ausscheidende Albumin abfiltrirt und ganz auf dieselbe Weise wie das Caseïn behandelt und bestimmt. In dem von dem Albumin erhaltenen Filtrate wird, nachdem dasselbe auf ein bestimmtes Volumen gebracht ist, der Milchzucker mit *Fehling*'scher Lösung bestimmt.

Die unorganischen Aschenbestandtheile der Milch werden bestimmt durch Abdampfen von 50 C. C. derselben in einer Platinschale und Glühen des Rückstandes, bis derselbe fast weiss geworden ist. Die so erhaltene Rohasche wird mit Wasser wiederholt ausgekocht, alsdann filtrirt, der Rückstand mit kochendem Wasser ausgewaschen, das Filtrat in der Platinschale eingedampft und der Rückstand bei 120° getrocknet. Sein Gewicht giebt die in Wasser löslichen Aschenbestandtheile. Der erhaltene Filterrückstand der Rohasche wird in einem Porzellantiegel vollständig verbrannt und auf diese Weise die unlöslichen Aschenbestandtheile der Milch ermittelt. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile der Asche geschieht, nach den bei der quantitativen Analyse angegebenen Methoden.

Nach Versuchen von *Ritthausen* werden sämmtliche Eiweisskörper der Milch durch Kupferoxyd vollständig gefällt, wenn der Milch eine Lösung von schwefelsaurem oder essigsaurem Kupferoyxd zugesetzt und das Kupferoxyd hierauf durch Kali oder Natronlauge niedergeschlagen wird. Gleichzeitig mit den Eiweisskörpern wird die Gesammtmenge des in der Milch enthaltenen Fettes abgeschieden. Auf dieses Verhalten gründet *Ritthausen* folgende Methode der Bestimmung des Caseïns, des Fettes und des Milchzuckers in der Milch, und bedient sich dabei einer Kupferlösung, welche im Liter 63,5 Grm. reines krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd enthält, von der also 10 C. C. 0,2 Grm. Kupferoxyd entsprechen. Die zur Anwendung kommende Kali- oder Natronlösung correspondirt mit der Kupferlösung, d. h. 10 C.C. davon scheiden aus 10 C. C. Kupferlösung beim Zusammenbringen sämmtliches Kupferoxyd aus. Bei dem Versuche werden 10 bis 20 C. C. Milch, nachdem sie noch gewogen sind, mit dem zwanzigfachen ihres Volumens Wasser versetzt, alsdann 5 oder 10 C. C. schwefelsaure Kupferoxydlösung zugefügt und nun sofort Alkalilösung in solcher Menge zugegeben,

dass sämmtliches Kupfersalz zersetzt wird. Es ist dieses nöthig, um die Bildung von Niederschlägen, die basisches Kupfersalz enthalten, zu verhüten. Die Milch enthält nur Triphosphate und freies Alkali, und da hierdurch Kupfersalz ebenfalls zersetzt wird, so sind zur vollständigen Fällung desselben nur etwa $^7/_{10}$ des berechneten Alkalis erforderlich. Die gefällte Milch darf nach dem Zusatze des Alkalis nicht alkalisch reagiren, sondern muss entweder neutral sein, oder eine schwach saure Reaction zeigen. Im ersteren Falle bleibt nämlich die Flüssigkeit durch gelöstes Caseïnkupfer trübe und zeigt nach endlicher Abscheidung des Niederschlages eine bläuliche Färbung. Ist sie dagegen stark sauer, so bleibt Kupfer in der sich rasch klärenden Flüssigkeit in Lösung. Der durch schwefelsaures Kupferoxyd, durch Kali- oder Natronlösung regelrecht erzeugte Niederschlag, setzt sich rasch ab, so dass die Flüssigkeit sehr bald filtrirt und der erstere auf ein gewogenes Filter gebracht werden kann. In dem Filtrate wird, wie oben angegeben, der Milchzucker durch *Fehling*'sche Lösung bestimmt.

Der Niederschlag, welcher ausser dem Caseïn noch sämmtliches Fett enthält, wird zur Verdrängung des Wassers zuerst mit starkem Alkohol gewaschen, die an den Filterwandungen etwa festsitzenden Theile mit einem Platinspatel vorsichtig abgeschabt und hierauf im Filter selbst mit Aether extrahirt. Alkohol und Aether werden zusammengebracht, in einer Schale verdampft und das zurückbleibende Fett auf bekannte Weise bestimmt. Nach der Extraction mit Aether wird der Niederschlag noch mit absolutem Alkohol gewaschen, um geringe Mengen zurückgebliebenen Wassers zu entfernen und hierauf über Schwefelsäure getrocknet. Er bildet eine hellblaue, leicht zerreibliche Masse von erdigem Aussehen; im Falle jedoch, dass Wasser oder Fett zurückgeblieben ist, einen dunkelblauen glasigen Körper, der nur schwer zu trocknen ist. Nachdem der Niederschlag bei 125° noch 1 bis 2 Stunden lang getrocknet ist, wird derselbe geglüht, bis alle organische Substanz verbrannt ist und aus dem Gewichtsverluste der Gehalt an Eiweisskörper gefunden.

Der Glührückstand enthält ausser dem gefällten Kupferoxyd noch Phosphorsäure, und es kann daher aus dem Gewichte der Kupfer-Albuminverbindung der Gehalt an Albuminkörper nicht direct bestimmt werden. Aus der Menge der Trockensubstanz der Milch und dem gefundenen Gehalte derselben an Proteïnsubstanzen, Zucker und Fett ergiebt sich als Differenz der Aschengehalt mit hinreichender Genauigkeit.

Was die Vorschläge betrifft, nur etwa den Fettgehalt, Caseïngehalt oder den Zuckergehalt zu bestimmen und diese als Maass für die Güte der Milch zu nehmen, so werden sie stets zu unsicheren Schlüssen führen. Für Bestimmung des Fettgehaltes möchte eine der oben beschriebenen Methoden vollkommen entsprechen, es soll aber dennoch eine ähnliche von *Brunner* beschrieben werden, die in Folgendem besteht.

Von der zu untersuchenden Milch wird eine geringe Menge, z. B.

20 Grm., mit der Hälfte ihres Gewichtes, also 10 Grm. gut ausgeglühter, gröblich und vom feinen Staube durch Absieben befreiter Holzkohle vermischt, das Gemenge bei gelinder Wärme (etwa 70—80° C.) vollkommen eingetrocknet, alsdann in eine an dem einen Ende etwas ausgezogene, 1,5 cm weite und etwa 0,6 m lange Glasröhre gegeben. Damit das einzufüllende Pulver nicht durchfalle, wird die nach unten gerichtete engere Oeffnung der Röhre mit etwas Baumwolle leicht verstopft. So vorgerichtet, wird die Röhre mittels eines Statifs senkrecht aufgestellt. Hierauf giesst man ungefähr 30 Grm. Aether auf den Inhalt derselben, welcher natürlich durch das Kohlenpulver durchdringt und, mit der aufgelösten Butter beladen, in ein untergestelltes Glas abfliesst. Damit die Auflösung vollkommen geschehe, giesst man den durchgeflossenen Aether noch 1- oder 2mal zurück auf das Kohlenpulver, alsdann lässt man noch 30 Grm. frischen Aether in kleinen Portionen nachfolgen und verdrängt endlich den noch in der Kohle steckengebliebenen, durch ebensoviel einer Mischung von 1 Theil Aether und 3 Theilen Alkohol. Sämmtliche Flüssigkeiten werden nun in einer kleinen Porzellanschale bei gelinder Wärme verdampft und die erhaltene Butter gewogen.

Um die Genauigkeit, deren dieses Verfahren fähig ist, zu beurtheilen, wurden öfter mehrere Proben der nämlichen Milch dem Versuche unterworfen. Es ergaben sich Differenzen von 1—2 ‰. Noch muss bemerkt werden, dass bei Milch von grösserem Buttergehalte, z. B. bei Rahm, eine etwas grössere Menge von Aether oder, wenn man lieber will, eine kleinere Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit genommen werden muss. Jedenfalls ist es vortheilhaft, sich auch bei diesem Verfahren eines Fettextractionsapparates zu bedienen, welchen man in jeder Apparatenhandlung für ein Billiges haben kann.

Eine annähernd richtige Fettbestimmung lässt sich auch mit der *Fr. Schulze*'schen (S. 830) Trockengehalts-Bestimmungsmethode verbinden. Man übergiesst den im Platinschälchen zurückgebliebenen Trockenrückstand mit etwas Aether, giesst letzteren nach einiger Zeit ab und wiederholt diese Operation 6—8mal. Nachdem auf diese Weise das Fett beinahe vollständig ausgezogen ist, bewegt man das Schälchen wieder einige Zeit hin und her, bis aller Aether entfernt ist und wägt zurück. Die Differenz zwischen dem früheren Gewichte und dem jetzigen entspricht dem vorhanden gewesenen Fette. Absolut genaue Resultate werden so nicht erhalten, denn der Trockenrückstand ist nicht porös, sondern stellt infolge Gerinnung des Caseïns eine am Boden des Schälchens fest ansitzende Haut dar, aus welcher das Fett durch den Aether nicht gut vollständig ausgezogen werden kann. Da hier nur auf kleinere Quantitäten operirt werden kann, so ist die absolute Menge des vorhandenen Fettes so gering, dass schon der unvermeidliche Wägungsfehler bedeutend ins Gewicht fällt.

Lehmann benutzt geeignete Thonplatten auf folgende Weise zur raschen Caseïn- und Fettbestimmung der Milch. Die Platten werden zu-

erst einige Zeit auf 100⁰ erhitzt und nach erfolgter Abkühlung bei schräger Haltung auf der glatten Oberfläche mit einem dünnen Wasserstrahle rasch benetzt und hierauf auf ein weites Glasgefäss gebracht, welches concentrirte Schwefelsäure enthält. Die Milch, mit genau derselben Menge Wasser verdünnt, wird dann aus einer kleinen Spritzflasche vorsichtig und im vollen Zusammenhange auf die Mitte der Platte gespritzt und hierauf mit einem glattwandigen Schälchen bedeckt. 10 Grm. der verdünnten Milch genügen zum Versuche. Nach 1 bis 2 Stunden ist das Serum der Milch so weit von der Platte eingesaugt, dass der aus Caseïn und Fett bestehende Rückstand mit einem scharfen Hornspatel abgenommen und in einem Uhrglase bei 105⁰ binnen zwei Stunden vollständig getrocknet und bestimmt werden kann. Man bringt die Masse, wie sie ist, in ein bei 105⁰ getrocknetes Filter und wäscht sie mit einer kleinen Menge Aether; hierauf wird sie in einem Glasmörser unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol fein pulverisirt, mit Äther angerührt auf das Filter zurückgebracht und daselbst vollständig mit Aether extrahirt. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt das Fett in dem Kölbchen oder der Schale zurück und wird auf angegebene Weise bestimmt. Nach dem Trocknen des Filters bei 105⁰ ergiebt sich der Caseïngehalt aus der Zunahme des Gewichtes. So einfach und schnell auszuführen die *Lehmann*'sche Methode ist, so liegt bei derselben die Hauptschwierigkeit in der Beschaffung der richtigen Thonplatten, deren Poren einen kleineren Durchmesser haben müssen, als wie die kleinsten Milchkügelchen. Der Durchmesser der letzteren wurde von *Heeren* zwischen 0,0017 und 0,01 mm gefunden, und es dürften demnach die zum Versuche brauchbaren Thonplatten keine grösseren Poren als von 0,0017 mm Durchmesser enthalten, eine zu diesem Versuche geforderte Bedingung, die schwer zu erfüllen sein wird.

Will man nur den Zuckergehalt einer Milch kennen lernen, so kann dieses durch alkalische Kupferlösung geschehen, wobei jedoch nöthig ist, die Milch von Käsestoff und Fett zu befreien, was dadurch geschieht, dass 25 Grm. Milch nach Zusatz von 100 C.C. Wasser in einem Kochfläschchen mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, auf 40—50⁰ C. erwärmt werden. Nach dem Gerinnen wird filtrirt und die ziemlich klaren Molken zu dem Versuche gebraucht; die Molken sind indessen stets etwas trübe, was der Genauigkeit der Kupferprobe Eintrag thut. (Siehe Zuckerbestimmung Cap. XXX. S. 763).

Poggiale fand, dass das M i t t e l des Zuckergehalts in 10 unverfälschten Milchsorten 52,7 Theile in 1000 Theilen Milch betrage; diesen Gehalt nennt er den normalen.

Boussingault nimmt 5 % Zuckergehalt als das Normale an; schwerlich aber ist man berechtigt, eine Milch als verdünnt zu erklären, wenn ihr Zuckergehalt nicht unter 4,5 % geht. Nach *Poggiale* liefern 1000 Gewichtstheile Milch 923 Theile ziemlich klare Molken, wovon nach ihm 1000 Gewichtstheile 57 Gewichtstheile Zucker enthalten. Nach *Boussin-*

gaults's Annahme dürften 54 Theile Milchzucker als der normale Gehalt in 1000 Theilen Molken angesehen werden.

Es bedarf keiner Erwähnung, dass auch die optische Zuckerprobe in ganz klarer Molke für diesen Zweck brauchbar ist. Zu dem Ende werden für diese 50 C. C. Milch mit 25 C. C. Bleizuckerlösung versetzt, zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten das Ganze auf 100 C.C. durch Wasserzusatz ergänzt. Man filtrirt und bestimmt im klaren Filtrate polarimetrisch den Zuckergehalt im 200 mm Rohre. Jeder Theilstrich am *Ventzke-Scheibler*'schen Saccharimeter entspricht 0,3268 Grm. Milchzucker in 100 C. C. Lösung. (Man sehe das Nähere über die polarimetrischen Bestimmungen in Cap. XXX. nach.)

Verfälschungen anderer Art als diejenige mit Wasser kommen bei der Milch ebenfalls vor, jedoch möchten viele derselben, die man angiebt, zu misslungenen Täuschungsversuchen gehören, die nicht mehr vorkommen.

Die Substanzen, welche von Chemikern aufgefunden worden sein sollen, sind: *a*) Stärkemehlhaltige: Mehl, Kartoffelstärkemehl, Getreidestärkemehl, Reisabsud, Kartoffelmehl, Gerstenschleim; alle diese Stoffe werden durch Iodtinctur erkannt, die ihnen und damit der fraglichen Milch selbst blaue Färbung ertheilt; da nach *Hager* die Lactoproteïnkörper die Eigenschaft haben, sich schnell mit freiem Iod zu verbinden und die Iodlösung zu entfärben, so muss die Milch zuerst mit Iod gesättigt werden, bevor — bei Anwesenheit eines der genannten Stoffe — Blaufärbung eintritt.

b) Emulsionen von Hanf-, Lein-, Mohnsamen, Mandeln. Die ersteren drei werden leicht an der Farbe kleiner in Suspension befindlicher Theilchen, an dem Geruche und Geschmacke sich erkennen lassen und möchten überhaupt zu den höchsten Seltenheiten gehören. Da indess diese Samenemulsionen in der Regel reich an Pflanzeneiweiss sind, so bewirken sie beim Erhitzen der Milch die Ausscheidung eines Gerinnsels. Mandelmilch kann der Milch wohl nur in der Absicht zugesetzt werden, um sie für sehr gut, rahmartig und darum mehr werth erscheinen zu lassen. Diese Verfälschung lässt sich erkennen durch Zusatz einiger Tropfen Amygdalinlösung, wodurch nach einiger Zeit der Geruch nach Blausäure auftritt.

c) Gummi, Dextrin, Traganthschleim können der Milch nicht in beträchtlicher Menge zugesetzt werden, ohne dass sie allzusehr verändernd auf deren Ansehen, Flüssigkeitszustand u. s. w. wirkten. Diese Substanzen werden gefunden durch Versetzen der Milch mit wenig Essigsäure, Erwärmen, Abfiltriren der Molke und Versetzen derselben mit Weingeist, wodurch diese Stoffe zum Gerinnen gebracht werden.

d) Wird angegeben Eiweiss und Eigelb, die durch Sammeln auf einem Filter, da auch ersteres nie ganz vollständig gelöst sein wird, er-

kannt werden und zu reichlicher Ausscheidung beim Erhitzen der Milch Anlass geben.

e) Hausenblase und Gelatine können der Milch ebenfalls nur in geringer Menge zugesetzt werden. Sie sind zu erkennen durch den Niederschlag, der durch Galläpfelabkochung hervorgebracht wird.

f) Schöpsgehirn, gekocht, von Blut und Häutchen befreit und zerrieben, soll in Paris der Milch zugesetzt werden, um sie als Sahne erscheinen zu lassen. Die Milch erhält dadurch eine etwas grauliche Farbe und nach einigem Stehen setzt sich darin ein zartes weisses Pulver an den Gefässwänden ab, das feine Fäden von der Zellsubstanz des Gehirns enthält. Eine Beobachtung unter dem Mikroskop möchte hier sicher entscheiden. Frische Milch erscheint unter dem Mikroskope als eine klare Flüssigkeit, in welcher viele kleine Fettkügelchen vertheilt sind, während in einer auf diese Weise verfälschten Milch sich Fäserchen und Klümpchen von Gehirnsubstanz erkennen lassen müssen.

Ueberzeugender wird Gehirnsubstanz nachgewiesen durch Prüfung des ätherischen Fettauszugs (s. oben). Wird derselbe erwärmt, so erkennt man in dem Fette eine bräunliche, unangenehm riechende, zähflüssige Masse. Wird das Fett verkohlt und die Kohle unter Zusatz von ganz wenig Salpeter zerstört, so bleibt im Rückstande phosphorsaures Alkali, von der Oleophosphorsäure der Gehirnsubstanz herrührend, das wie in Cap. III. angegeben auf Phosphorsäure zu prüfen ist.

Oft soll es geschehen, dass man der Milch, um sie vor schneller Säuerung zu bewahren, etwas kohlensaures Alkali beimengt (Kreide oder Magnesia liessen sich am Boden der Gefässe finden), was, im Fall dieser Zusatz in etwas plumper Menge erfolgte, sich dadurch erkennen lässt, dass man die Milch erwärmt und etwas Essigsäure zusetzt; gerinnt sie dadurch nicht sogleich, sondern erst nach grösserem Säurezusatze, so kann angenommen werden, es rühre dieses von dem Alkaliüberschusse her. Alle frische Milch reagirt schwach alkalisch, daher die Reaction nicht als Kennzeichen dieses Zusatzes gelten kann. Genauer kann ein vermehrter Alkaligehalt nur durch Versetzen mit Essigsäure, Erhitzen, Filtriren, Auswaschen des Gerinnsels, Abdampfen des Filtrats bis zur Syrupconsistenz, Aufnehmen in absolutem Alkohol, Filtriren, Abdampfen, Erhitzen in einer offenen Schale bis zum Uebrigbleiben einer weissen Asche und Wägen derselben ermittelt werden. Der Rückstand darf nicht mehr als $^1/_3$ % vom Gewichte der Milch betragen.

Selten wird es sein, dass die Milch metallische Beimengen enthält, doch ist es möglich, dass ihr, von den Aufbewahrungsgefässen herrührend, etwas Kupfer oder Zink beigemengt sind, diese wären in der Asche aufzusuchen. Wie dies zu geschehen hat, ist in Cap. III. nachzulesen.

XXXIII. Capitel.

Thee, Kaffee, Chocolade, Cicherie, Tabak, Fleischextract etc.

§ 165. **Thee.** Mit Beiseitelassung unwesentlicher Unterabtheilungen zerfällt der Thee des Handels in zwei Hauptsorten: schwarzen und grünen Thee. Die Meinung, dass jede der beiden Theesorten von einer andern Pflanze herrühre, ist aufgegeben, und hat der mehr authentischen Annahme Platz gemacht, dass das verschiedene Ansehen der Bereitungsweise (Gährenlassen der Blätter und Trocknen bei hoher Temperatur für schwarzen Thee) zuzuschreiben sei. *Warington* hauptsächlich hat das Verdienst, auf die Verfälschungen, wenn man färbende, in geringer Menge zugesetzte Beimengungen so nennen kann, aufmerksam gemacht zu haben. Solche sind in grösserer Menge zu finden im grünen als im schwarzen Thee, und mehr im sogenannten glasirten als unglasirten.

Mehrere Theesorten werden in China schon, um dem sonderbaren Verlangen der Käufer zu entsprechen, mit farbgebenden Substanzen gemengt. Dahin gehört vor allem feingevulvertes Berlinerblau, und zuweilen gelbe Farbstoffe, wie Curcuma, viel seltener ist Indigo und bei allen glasirten Theesorten ein feines weisses Pulver von gemahlenem Gyps, Man erkennt schon unter dem Mikroskope die pulverigen anhängenden Theilchen leicht, und geschieden werden sie von den Blättern durch Schütteln derselben mit Wasser, und Ausschütten auf ein Musselinfilter, durch welchen die feinen Theilchen meist hindurchgehen. In einem untergestellten Gefässe sammeln sich dieselben bald am Boden und können näher untersucht werden. Ob Indigo oder Berlinerblau zur Färbung diente, ist nach Cap. XVIII. leicht zu erfahren. Der Gyps zeigt durch Schütteln mit destillirtem Wasser und Filtriren auf Zusatz von einem löslichen Barytsalze die Schwefelsäurereaction, indem sich eine weisse Trübung von schwefelsaurem Baryt bildet. Andere, vielleicht vom Berlinerblau herkommende mineralische Beimengungen wären zu finden durch Einäschern und Untersuchen der Asche, worüber Cap. III. Anleitung giebt.

Gefährlicher als diese nur in geringer Menge vorkommenden und an sich wenig schädlichen Substanzen wäre die von *Chevalier* erwähnte Beimengung von chromsaurem Bleioxyd (die sich ebenfalls nach obigem Verfahren im abgesetzten Pulver finden müsste, und nach Anleitung des Cap. XVIII. zu untersuchen wäre), und eine in England, in der Absicht, aus schwarzem Thee grünen zu machen, verübte Verfälschung, wozu ein Kupfersalz (ebenfalls in der Asche, oder wenn ein lösliches im Absud, nach Cap. III. nachzusuchen) dienen soll.

Warington hat Theemuster untersucht, die in England den Namen gum and dust (Gummi und Staub) oder lietea (Lügenthee) tragen, welche aus nichts als Theestaub mit Stärkegummi (vielleicht aus Reismehl) zuzusammengeknetete, in Körner geformte, getrocknete, und für grünen Thee mit Berlinerblau, Curcuma und Gyps, für schwarzen mit Graphit gefärbten Massen bestehen. Diese quellen in kaltem Wasser nicht auf, mit heissem übergossen zeigen sie wenig Blätterspuren und setzen einen starken Bodensatz ab.

Es kommt vor, dass der Thee, um sein Gewicht zu vermehren, mit fremden Pflanzenblättern oder mit schon gebrauchten und wieder getrockneten Theeblättern versetzt wird. Nach *Winnicki* sollen in Russland dem Thee bis zu 25 % die Blätter des Weidenröschens zugesetzt werden. Ausserdem werden zu dieser Verfälschung noch benutzt die Blätter der Schlehe, welche dem grünen Thee sehr ähnlich sehen, dann ferner noch Rosen-, Erdbeer-, Eschen-, Weiden-, Weissdorn-, Pappel-, Vogelbeeren-, Bocksbeeren- und Cornelkirschenblätter. Man erkennt diese Zusätze, indem man den Thee in warmem Wasser aufquillt und die Form der Blätter betrachtet; es ist dann nicht schwer, die fremden Blätter von den Theeblättern zu unterscheiden. Die häufigste Verfälschung des Thees geschieht jedoch mit schon gebrauchten Theeblättern und wird diese Verfälschung nach *Eder* im grossartigsten Maassstabe betrieben. Nach demselben sollen in London im Jahre 1843 sich acht Fabriken allein damit beschäftigt haben, gebrauchten Thee wieder verkäuflich zu machen, und nach *von Fries* ist augenblicklich die Wiederverwendung von 40,000 kgr. gebrauchter Theeblätter in London festgestellt. Nach *Eder* soll die Hälfte sämmtlichen Thees mit ausgezogenen Blättern versetzt sein, und selbst der hohe Preis einzelner Sorten soll vor diesem Betruge keinen Schutz gewähren.

Um nachzuweisen ob ein Thee mit schon gebrauchten Blättern versetzt ist, ist von verschiedenen Seiten empfohlen worden, den Gehalt des Thees an Theïn zu bestimmen. Allein diese Methode giebt keinen Aufschluss über eine solche Verfälschung, indem der Theïngehalt im unverfälschten Thee bedeutende Schwankungen zeigt und deshalb ein Thee, mit grossen Mengen abgebrühter Theeblätter versetzt, doch einen hohen Theïngehalt aufweisen kann. Man kann auch den Theïngehalt nach *Schwarz*, *Markinoff* und Anderen nicht als Werthmesser des Thees betrachten, denn die wohlfeileren Sorten des gelben und grünen Thees sind reicher an Theïn als die theuren Sorten, während gerade das Umgekehrte bei dem schwarzen Thee der Fall ist. Handelt es sich jedoch darum für andere Zwecke, z. B. für die Gewinnung des Theïns aus Thee, den Gehalt daran näher kennen zu lernen, so kann eine solche Bestimmung auf folgende Weise ausgeführt werden.

20 Grm. Theeblätter werden mit 500 — 700 C.C. Aether extrahirt, wozu ein Verdrängungsapparat nach *Pelouze*, wie er zur Extraction der

Gerbsäure gebräuchlich ist, dienen kann. Von dem Extracte werden $^2/_3$ des Volumens abdestillirt, der Rest in der Retorte mit $^1/_{10}$ seines Volumens sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und mittelst eines Scheidetrichters die saure Lösung abgelassen. Die Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wird noch zweimal wiederholt. Die sauren Flüssigkeiten werden vereinigt mit gebrannter Magnesia im Ueberschusse versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand, der Theïn, schwefelsaure Bitterde, Bittererde und vielleicht etwas Gerbsäure an Bittererde gebunden enthält, wird wieder mit Aether (als besseres Lösungsmittel des Theïns ist Chloroform dem Aether vorzuziehen) ausgezogen, bis nichts mehr gelöst wird, der Aether wird in einer kleinen tarirten Retorte davon abdestillirt, die Retorte im Luftbade getrocknet und wieder gewogen. Die Gewichtszunahme derselben entspricht dem Theïngehalte. Man kann auch in einem leichteren Schälchen die letzten aus der Retorte sauber ausgespülten Aetherreste verdampfen und das Theïn bestimmen. Die von *C. Claus*, der das Verfahren beschrieb, untersuchten Theesorten enthielten 1—2,5 % Theïn.

Markownikoff übergiesst 15 Grm. gepulverten Thee mit 500 C.C. Wasser und setzt unter Kochen 15 Grm. gebrannte Magnesia in drei Portionen zu je 5 Grm. zu. Es wird filtrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat unter Zusatz von wenig Magnesia und Sand zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit heissem Benzol extrahirt und hierauf letzteres auf dem Wasserbade abdestillirt, wobei das Theïn zurückbleibt. Möglicherweise können geringe Mengen Theïn sich mit den Benzoldämpfen verflüchtigen, wodurch der gefundene Gehalt an Theïn etwas zu niedrig ausfällt.

Als ein gutes Mittel, mannichfache Verfälschungen des Thees zu ermitteln, empfiehlt *Warington* das Einäschern desselben. Die Aschenmenge unverfälschter, höchstens schwachglasirter Theesorten fand er zu 5 bis höchstens 6 %, während die Lügentheesorten 37 bis 45 % Asche hinterliessen.

Eder bestimmte ebenfalls den Aschengehalt des Thees und die Menge der in Wasser unlöslichen Theile derselben. Er fand, dass der Aschengehalt der verschiedensten Theesorten im Mittel 5,67 % beträgt, wovon 2,77 % in Wasser löslich sind. Zur Aschenbestimmung genügen 2 Grm. Thee, welche in einer Platinschale vorsichtig eingeäschert werden. Der erhaltene Rückstand wird mit kohlensaurem Ammonium befeuchtet, gelinde erhitzt und dann gewogen.

Allen glaubt in der Bestimmung des Gerbstoffgehaltes ein sicheres Mittel gefunden zu haben, um Thee (namentlich solchen, der bereits mit Wasser ausgezogen worden ist) auf seinen Handelswerth zu prüfen. Er zieht eine abgewogene Menge mit Wasser aus und titrirt die Lösung mit einer Bleizuckerlösung, die 1 Grm. Salz im Liter enthält (s. Cap. XXXV). In mehreren Sorten schwarzen Thees von tadelloser Beschaffenheit fanden

sich im Mittel 10 % Gerbstoff (grüne Theesorten enthalten 2 % mehr Gerbstoff). Erschöpfte Theeblätter müssen mithin erheblich weniger Gerbstoff liefern.

Eder bestimmte den Gehalt an Extractivstoffen, welche durch heisses Wasser ausziehbar sind und im Auszuge den Gerbstoff. Man nimmt zu der Probe ca. 2 Grm. Thee, die vorher bei 100° getrocknet sind, und kocht dieselben viermal hintereinander mit je 100 C.C. Wasser 1/2 bis 1 Stunde lang aus. Man filtrirt auf ein bei 100°C. getrocknetes und gewogenes Filter, trocknet wieder bei 100° und erhält aus der Gewichtsdifferenz die Extractmenge des Thees. Im Filtrate wird der Gerbstoff durch eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd (1 Theil krystallisirtes Salz auf 20 bis 25 Theile Wasser) als gerbsaures Kupferoxyd gefällt, der Niederschlag filtrirt, mit heissem Wasser gut autgewaschen, getrocknet und verbrannt. Der Rückstand wird entweder durch Befeuchten mit Salpetersäure und nachheriges Glühen in Kupferoxyd, oder durch Vermischen mit Schwefel und Glühen im Wasserstoffstrome in Halbschwefelkupfer übergeführt. 1 Grm. Kupferoxyd oder Halbschwefelkupfer entspricht 1,306 Grm. Gerbstoff. Man kann auch das Kupferoxyd durch Reduction im Wasserstoffstrome in metallisches Kupfer überführen und dieses bestimmen. 1 Grm. Kupfer würde dann 1,647 Grm. Gerbstoff entsprechen. (Siehe auch Cap. XXXV. Gerbematerialien.)

Nach *Eder* ist der mittlere Gerbstoff und Extractgehalt bei allen Theesorten nicht gleich, der Souchong- und Congothee zeigen vielmehr einen geringeren Gerbstoff- und Extractgehalt als der Blüthenthee; wohingegen die gelben und grünen Theesorten den grössten Gehalt davon aufweisen. Der Gerbstoffgehalt steht in einem bestimmten Zusammenhange mit dem Werthe des Thees, und zwar besitzen die ordinären Sorten fast stets einen geringeren Gehalt an Gerbstoff als die feineren Theesorten.

Eder giebt die mittlere Zusammensetzung der Theesorten an Gerbstoff, Extract und Aschenbestandtheilen folgendermaassen an:

Theesorten	Gerbstoff Proc.	In Wasser lösliche Extractivstoffe Proc.	Gesammtasche Proc.	In Wasser lösliche Asche Proc.
Schwarzer Thee (Souchung und Pouchong) . .	9,18	38,3	5,88	2,85
- - (Congo) . . .	9,75	37,7	5,70	2,41
- - (Blüthenthee) . .	11,34	40,0	5,27	2,59
Gelber Thee	12,66	40,8	5,68	2,64
Grüner Thee (Haysan und Gunpowder) . . .	12,14	41,8	5,79	2,95

Wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist, machen sich nach *Eder* zwischen frischen und bereits einmal ausgezogenen Theeblättern grosse

Verschiedenheiten bemerkbar. Zu den Versuchen wurden 4 Grm. Thee 10 Minuten lang mit 1 Liter heissem Wasser digerirt.

Theesorten	Originalblätter				Einmal extrahirte Blätter			
	Gerbstoff Proc.	Extractivstoffe Proc.	Aschenbestandtheile Proc.	In Wasser lösliche Aschenbestandtheile Proc.	Gerbstoff Proc.	Extractivstoffe Proc.	Aschenbestandtheile Proc.	In Wasser lösliche Aschenbestandtheile Proc.
Schwarzer Congo I.	11,20	40,3	5,43	2,83	4,14	10,2	3,92	0,94
- - II.	10,10	39,4	6,21	1,55	5,65	15,3	4,80	0,46
- - III.	8,36	37,6	6.05	2,32	3,31	8,5	4,27	0,39
Assam Souchong	10,95	44,3	5,22	3,09	5,07	19,7	4,96	1,05
Grüner Haysan I.	12,44	43,2	4,89	2,77	5,36	13,2	3,41	0,74
Gelber Japan	13,07	39,5	5,81	2,73	2,62	12,0	3,40	0,47

Aus der Tabelle geht hervor, dass der Thee mehr als $^2/_3$ sämmtlicher Extractivstoffe und die Hälfte des Gerbstoffes abgiebt, wenn er einmal mit heissem Wasser extrahirt wird. Ebenso nehmen die in Wasser löslichen Salze bedeutend ab, weniger die Gesammtaschenbestandtheile.

Nach anderen Beobachtern schwankt der Gehalt an Extractivstoffen zwischen 32 und 50%, und man kann daher annehmen, dass guter Thee wenigstens 30% lösliche Stoffe an Wasser abgeben soll. Der Gerbstoffgehalt soll mindestens 7,5% betragen und der Aschengehalt nicht über 6,4% hinausgehen, von denen dann mindestens 2% löslich sein müssen. Das englische Gesetz verlangt, dass der Thee 30% Extract geben soll, und dass 3% der Aschenbestandtheile in Wasser löslich sind.

Ein geringer Gerbstoff- und Extractgehalt bei normalem oder grossem Gehalte an in Wasser löslichen Bestandtheilen deutet auf einen Versatz der zugesetzten abgebrühten Theeblätter mit Soda hin, da diese mit sodahaltigem Wasser nach *Allen* noch einen dunkelgefärbten Auszug geben.

Dem Thee werden, wenn er mit schon gebrauchten Blättern versetzt ist, nicht selten Zusätze von organischen Farbstoffen und gerbstoffhaltigen Körpern gemacht, um die fehlenden Extractivstoffe zu ersetzen. Man verwendet dazu, besonders beim schwarzen Thee, Catechu und Campecheholz. Wenngleich sich diese Stoffe gewöhnlich durch die eigenthümliche Färbung des Theeaufgusses verrathen, Catechu den Aufguss beim Erkalten durch Ausscheiden von Catechin trübt, so sind diese Merkmale doch nicht zuverlässig, indem starke Theeaufgüsse von manchen Sorten reinen Thees sich durch Ausscheiden von gerbsaurem Theïn ebenfalls trüben.

Ob ein Thee Catechu enthält, wird nach *Eder* folgendermaassen nachgewiesen. Das Decoct von 1 Grm. Thee mit 100 C.C. Wasser wird mit einem Ueberschusse von Bleizuckerlösung gekocht, und das wasserhelle und klare Filtrat mit wenig salpetersaurer Silberlösung versetzt.

Bei Anwesenheit von Catechu entsteht ein starker, gelbbrauner, flockiger Niederschlag, bei reinem Thee jedoch nur eine geringe grauschwarze Trübung von ausgeschiedenem metallischem Silber.

Campecheholz lässt sich im Theedecoct durch Zusatz von sehr wenig neutralem chromsaurem Kali nachweisen, wodurch derselbe schwärzlichblau gefärbt wird. Ein wässeriger Auszug von reinem Thee bleibt dadurch ungefärbt.

Auch Eisensalze können dem Thee als Färbemittel zugesetzt sein. Enthält die Asche des Thees mehr wie 0,03 bis 0,12% Eisenoxyd, so deutet dieses nach *Eder* den Zusatz einer Eisenverbindung an.

Den äusseren Merkmalen nach kann man die Theesorten nach *Eder* in vier Hauptgruppen bringen.

a) Der behaarte, schwarze Blüthen- oder Pekothee. Die Blätter desselben, 3 bis 4 cm lang und 1 cm breit, sind auf der oberen Fläche schwärzlich, auf der unteren silberhaarig. Er ist mit jüngeren Blättern und selbst mit Zweigspitzen vermengt. Der Assam-Peko (indischer Thee) hat ein breiteres und kürzeres Blatt als der chinesische, und ein stärkeres aber weniger feines Aroma als dieser, und giebt einen dunkleren Aufguss als jener.

b) Der glatte, schwarze Thee ohne Silberhaare, wozu der Congo und Souchong gehört. Der letztere hat 5 bis 6 cm lange und 2 bis 2,5 cm breite, bräunliche Blätter, welche unten schwach behaart und meistens ohne Spitzen sind. Der Congothee hat 3 bis 7 cm lange und 2 cm breite Blätter von mehr rothbrauner Farbe. Die Blätter des Pouchong sind sehr grossblätterig und erreichen eine Länge von 8 bis 9 cm.

c) Der gelbe Thee, z. B. Oolongthee, unterscheidet sich wenig vom schwarzen Thee, und nur ein Theil der Blätter zeigt die gelbbraune Farbe. Die mit heissem Wasser extrahirten Blätter sehen im feuchten Zustande grün aus, und unterscheiden sich dadurch vom schwarzen Thee. Der gelbe Japanthee hatte 3 bis 4,5 cm lange und 1,5 bis 2 cm breite Blätter, desgleichen der Oolong-Mandarin.

d) Die grünen Theesorten sind durch ihre Farbe hinlänglich charakterisirt. Der Haysanthee besteht aus cylindrisch-gedrehten, der Perlthee (Gunpowder) aus kugelförmig-gerollten Blättern.

Wird der Thee mit seinem ca. 5 bis 10fachen Gewichte Wasser der Destillation so lange unterworfen, bis etwa die Hälfte des Wassers überdestillirt ist, so ist sämmtliches im Thee befindliche Oel mit den Wasserdämpfen übergegangen. Dasselbe kann aus dem betäubend riechenden Destillate durch Ausschütteln mit Aether und Verdampfen des letzteren als eine hellgelbe Flüssigkeit gewonnen werden, welche an der Luft nachdunkelt und verharzt. Mit Salpetersäure färbt es sich rothbraun, ebenfalls unter Harzbildung. *Eder* erhielt aus Peko-Blüthenthee 0,41% und aus Gunpowder 0,52% Theeöl.

§ 166. **Kaffee.** Die einzige an rohem Kaffee mögliche Verfälschung ist die Färbung gelber Bohnen in grüne. Dies geschieht meist mit denselben Substanzen, die zur Färbung des grünen Thees dienen, nämlich Berlinerblau und Indigo, und deren Aufsuchung geschieht auf ganz ähnliche Art durch Schütteln mit Wasser und Absetzenlassen der Flüssigkeit. Zuweilen soll zum nämlichen Zwecke Eisenvitriollösung angewandt werden, in welchem Falle das Waschwasser auf Zusatz von einigen Tropfen Blutlaugensalzlösung blaue Färbung annimmt. Es wird ferner angegeben, dass man, um den Kaffeebohnen eine bessere Farbe zu geben, sie in Fässern mit Bleikugeln rolle. In diesem Falle müsste Behandlung mit verdünnter Salpetersäure eine bleihaltige Lösung hervorbringen, die nach Cap. III. auf Blei zu untersuchen wäre. Auch soll eine pulverige Mischung von Berlinerblau, chromsaurem Bleioxyd, Gyps und Thon zu gleichem Zwecke dienen. Das Cap. XVIII. giebt Aufschluss, wie die beiden ersten Substanzen sich erkennen lassen, nachdem sie mechanisch, wie bei Thee angegeben, abgeschieden sind. Gyps und Thon bleiben davon nach Behandlung mit Salzsäure ungelöst zurück.

Es sollen auch künstliche Kaffeebohnen, durch Formen und Pressen von Brot, Mehl etc. hergestellt, dem rohen Kaffee beigemischt werden. Eine solche Fälschung wäre durch Einlegen des fraglichen Kaffees in laues Wasser während einiger Stunden am Aufquellen der künstlichen Bohnen zu constatiren. Auch giebt hier die Iodstärkereaction Aufschluss.

Gebrannter Kaffee, der im gemahlenen Zustande vielfach in den Handel kommt, findet sich nicht selten verfälscht. Man nennt als die hauptsächlichsten Verfälschungsmittel Cichorienwurzel, die Wurzel der Runkelrübe, Gelbrübe, namentlich soll auch gebrannte Löwenzahnwurzel vielfach angewandt werden, ferner: Bohnen, Erbsen, Gerste, Roggen, Eicheln geröstet und gemahlen, endlich das wiedergetrocknete Pulver schon gebrauchten Kaffees.

Man erkennt die Zusätze der von Natur weicheren Substanzen wie der genannten Wurzeln und Rüben daran, dass diese die Feuchtigkeit stärker ansaugen, so dass ein damit, z. B. mit Cichorie, verfälschtes Kaffeepulver in der Hand mit Wasser geknetet sich ballt, während unvermischter Kaffee lose, körnig bleibt. Auch fällt infolge dieser Eigenschaft ein solches Pulver, wenn der fragliche Kaffee mit Wasser angerührt wird, grösstentheils zu Boden, der Kaffee schwimmt obenauf.

Man hat Decocte von Kaffee und Cichorie bereitet und zwar je 1 Gewichtstheil des Pulvers mit 8 Gewichtstheilen Wasser, die man nach dem Filtriren auf 12 Gewichtstheile verdünnte, und folgende Reactionen wahrgenommen. Setzt man in einer Proberöhre zu 30 Tropfen des Kaffeedecocts 2 Tropfen concentrirte Salzsäure, kocht einige Secunden, fügt dann 15 Tropfen einer Auflösung von 1 Theil Kaliumeisencyanid (Ferridcyankalium) in 8 Theilen Wasser hinzu und kocht noch einmal so lange wie zuvor, so wird die Flüssigkeit erst grün, dann schwarzgrün. Kommen

nun 16 Tropfen Aetzkalilauge hinzu, so wird nach abermaligem 1 bis 2 Minuten langem Kochen die Flüssigkeit braun und bald darauf, indem sich ein geringer schmutziggelber Niederschlag absetzt, klar blassgelb. Unterwirft man derselben Behandlung das Cichoriendecoct, so bleibt die Flüssigkeit zuletzt braun und trübe und erst nach längerem Stehen setzt sich ein Niederschlag ab, während die überstehende Flüssigkeit ihre braune Farbe beibehält.

Kocht man die Probe mit einer Mischung von 24 Tropfen Kaffeedecoct und 6 Tropfen Cichoriendecoct, so erhält man ebenfalls zuletzt eine braune, trübe Flüssigkeit.

Hierdurch liesse sich also ganz gut erkennen, ob der Kaffee rein oder mit Cichorien versetzt ist; im ersteren Falle erhält man zuletzt eine blassgelbe Flüssigkeit mit einem darin lagernden geringen Niederschlage, im letztern eine braune, trübe Flüssigkeit.

Nach *Franz* soll man 2 C. C. eines mit 10 Theilen Wasser bereiteten Kaffeeauszuges mit 0,3 C. C. einer $2^1/_2$ % Lösung von essigsaurer Kupferlösung versetzen. Entsteht ein grünbrauner Niederschlag und ein gelblichgrünes Filtrat, so war der Kaffee frei von Cichorie, während man bei Gegenwart derselben ein rothbraunes Filtrat und einen braunen Niederschlag erhalten soll.

Ein anderes Mittel, dessen Zuverlässigkeit wir nicht verbürgen können, ist der Zusatz eines gelösten Eisenoxydsalzes. Schwefelsaures Eisenoxyd, in geringer Menge einem Cichorienaufgusse zugesetzt, bewirkt weder eine Fällung noch eine Farbenveränderung, wogegen dasselbe im Aufgusse gebrannten Kaffees braungrüne Flocken hervorbringt und die Lösung grün färbt. Mischungen beider bleiben im Verhältniss grössern Cichoriengehaltes mehr oder weniger braun.

Um gebrannte Löwenzahnwurzel nachzuweisen, benützt *Vogel* den vorwaltenden Zuckergehalt im Surrogat. Man übergiesst 2—3 Grm. der zu untersuchenden Kaffeeprobe mit 20 C. C. kalten destillirten Wassers, rührt einigemal um und giesst nach etwa 5 Minuten den wässerigen Auszug durch ein Papierfilter. Hierauf setzt man zur Flüssigkeit einige Tropfen einer verdünnten Kupfervitriollösung und erhitzt zum Kochen. Der Gerbstoff wird ausgefällt (es ist das Entfernen des Gerbstoffs nothwendig, weil er bei der folgenden Operation störend auf die Resultate einwirken kann); man filtrirt ab, setzt Natronlauge im Ueberschuss zu (bis der anfangs entstandene Niederschlag verschwunden ist) und kocht. War der Kaffee mit dem Surrogate gefälscht, so nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an und es setzt sich nach dem Erkalten ein Niederschlag von rothem Kupferoxydul ab, dessen Menge der zugesetzten Quantität des Surrogats proportional sein soll. War die Probe unverfälscht, so bleibt dagegen die Flüssigkeit bei der nämlichen Behandlung grün und es setzen sich aus derselben nur einzelne ungefärbte Flocken ab. Auf diese Weise sollen 2—3 % des Surrogats nachgewiesen werden

können. Da in manchen Fällen dem Kaffee beim Rösten Zuckerpulver zugesetzt wird (was zur Erhaltung des Aromas vortheilhaft sein soll) ist diese Methode jedenfalls mit Vorsicht aufzunehmen.

Bei einer Verfälschung mit grösseren Mengen dieses Surrogats ist jedenfalls folgende mechanische Methode nicht unzweckmässig. Man bringt die Kaffeeprobe in dünnen Schichten auf Wasser und beobachtet das Untersinken der Körner und die Färbung des Wassers. Das Surrogat sinkt sogleich unter und färbt das Wasser dunkelschwarz, während reiner Kaffee mehrere Stunden auf dem Wasser schwimmt und demselben nur eine hellgelbe Farbe verleiht.

Getreide, Eicheln, Hülsenfrüchte enthalten Stärkemehl; die Abkochung eines mit diesen versetzten Kaffees zeigt nach dem Erkalten die ins Blaue gehende Farbenveränderung auf Zusatz von Iodlösung, reiner Kaffeeabsud nicht.

Nach *Krauch* enthält der bei 110° getrocknete und gebrannte Kaffee zwischen 12 und 16 % Fett und nur geringe Mengen Zucker. Der Fettgehalt der gebrannten Cichorie beträgt wenig über 1 %, derjenige des gebrannten Roggens nach *Krauch* 1,68 und des gebrannten Weizens 2,75 %. Der Zuckergehalt der gebrannten Cichorie bei 110° getrocknet, wurde von *Krauch* zu 23 % gefunden. Wird der bei 110° getrocknete Kaffee mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erhält man bis 25 % Zucker vom Gewichte des Kaffees, gebrannter Roggen giebt bis 75 % Zucker unter denselben Umständen. Die Bestimmung des Extractgehaltes des Fettes und des Zuckers vor und nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure giebt Anhaltepunkte, den Zusatz der angegebenen Surrogate qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Dabei kann angenommen werden, dass bei 110° getrocknete Cichorie bis 70 % Extract liefert.

Die gefährlichste, der Entdeckung am leichtesten sich entziehende Verfälschung wäre die mit gebrauchtem Kaffee. Glücklicherweise ist dies eine solche, die am schnellsten polizeilich an den Tag gebracht werden kann. Einen für vorliegenden Zweck benutzbaren Anhaltspunkt bietet eine Beobachtung *Payen*'s, der fand, dass hellrothbraun sowie dunkelbraun gefärbter Kaffee ungefähr 37 % Extract liefern. *Krauch* giebt den Extractgehalt zu höchstens 25 % an. Wiederholtes Auskochen des Pulvers, Filtriren, Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade und Trocknen im Luftbade, bis der Rückstand nicht mehr an Gewicht abnimmt, möchte das Verfahren sein, durch das man in den Stand gesetzt wird zu erfahren, ob schon extrahirter Kaffee der Waare zugesetzt worden. Eine etwaige Bestimmung des Caffeïns kann wie beim Thee angegeben ausgeführt werden.

§ 167. **Chocolade.** Was dieses Nahrungsmittel (die feste, im Handel befindliche Waare) ursprünglich war und sein soll, die erstarrte Paste entschälten, zerriebenen, geschmolzenen Cacaos, dem man höchstens

etwas Zucker und Gewürze, zur Erhöhung des angenehmen Geschmacks, zusetzt, ist jetzt im Handel beinahe zur Seltenheit geworden.

Nur die gewöhnliche Chocolade, d. h. solche, die nicht wie die sog. medicinische, deren es mehrere giebt, zu bestimmten Heilwirkungen dienen soll, z. B. Magenchocolade, Wurmchocolade etc., fällt hauptsächlich in unsere Betrachtung. Diese findet sich versetzt mit verschiedenen Sorten Getreidemehl, oder Mehl von Hülsenfrüchten, Maismehl, Stärkemehl, Dextrin, gerösteten Eicheln, gepulverten Kastanien, Wallnüssen, Haselnüssen, Mandeln, Erdmandeln u. s. w. Ferner mit Olivenöl oder thierischem Fett (um das ausgepresste, an Parfümeure verkäufliche Fett der Cacaobohnen, die Cacaobutter, zu ersetzen).

Empirische Merkmale, die man zur Erkennung einiger dieser Verfälschungen empfohlen hat, sind oft sehr täuschend. Man hält Chocolade mit braungelbem, zarterem Bruche für gut, während man die, welche einen mehr rauhen, graubraunen Bruch hat, als schlecht verwirft. Dagegen lässt sich einwenden, dass der Bruch zumeist von der vollkommneren oder minder guten Abkühlung der Masse beim Formen der Tafeln abhängt.

Der Geruch der Chocolade kann zuweilen als Andeutung gewisser Verfälschungen dienen; die ölhaltigen Kerne der Nüsse, Mandeln u. s. w. geben ihr nach längerem Lagern einen ranzigen Geruch. Aehnliches soll der Hammeltalg bewirken, der einen Unschlittgeruch hervorbringt.

Chocolade, der stärkemehlhaltige Substanzen beigemengt sind, wird beim Kochen dicklich gelatinös.

Die Cacaomasse enthält nach *Payen* 10 % Stärkemehl, das aber aus sehr feinen und locker zusammenhängenden Körnchen besteht, die durch Iodlösung nur violett, nicht blau gefärbt werden. Es kann daher Iod und eine starke Loupe oder das Mikroskop als Erkennungsmittel für Kartoffel- oder Weizenstärkezusatz dienen.

Für die chemische Untersuchung mögen folgende Andeutungen dienen.

Mit verdünntem Alkohol längere Zeit behandelt, kann der Zucker ausgezogen und durch Abdampfen des Alkohols seine Menge ungefähr bestimmt werden. Durch Wasser wäre das Gummi (Dextrin oder der in der Cacaobohne enthaltene gummiartige Stoff) zu entziehen. Im Rückstande befände sich Stärkemehl, Hülsensubstanz, Fett u. s. w., wovon ersteres durch Kochen mit Wasser und einigen Procenten Schwefelsäure in Zucker verwandelt und von dem Unlöslichen abfiltrirt, als Krümelzucker bestimmt (siehe Bestimmung des Zuckers), letzteres mit Aether ausgezogen werden könnte. Vom gefundenen Stärkemehle wären 10 % als dem Cacao angehörend abzuziehen. Dass diese Bestimmungsmethode nicht Anspruch auf grosse Schärfe machen kann, bedarf keiner Erwähnung, indessen giebt sie gewiss schon vielen Aufschluss über das Verhältniss fremder Stoffe und des Cacaoteiges.

Zur quantitativen Bestimmung der Theobromins im Cacao oder der Chocolade werden nach *Wolfram* 10 Grm. des ersteren in einem heissen Mörser zu einem Brei zerrieben und mit kochendem Wasser längere Zeit extrahirt. Von Chocolade werden 20 bis 30 Grm. auf gleiche Weise behandelt. Die Flüssigkeit wird dann mit ammoniakalischem Bleiessig oder Bleizuckerlösung gefällt, filtrirt und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis phosphorwolframsaures Natron in dem kalten angesäuerten Filtrat keinen Niederschlag hervorbringt. Das helle Filtrat wird mit Natronlauge versetzt, auf 50 C. C. eingedampft und mit Schwefelsäure angesäuert. Man filtrirt vom schwefelsauren Blei ab und fällt das Filtrat mit phosphorwolframsaurem Natron in gelinder Wärme, lässt erkalten, filtrirt und wäscht mit 8 procentiger Schwefelsäure aus. Den Niederschlag sammt Filter bringt man in ein Becherglas, setzt Barytlösung im Ueberschuss zu, erwärmt und stumpft den Ueberschuss des Baryts durch Schwefelsäure ab. Man filtrirt heiss, wäscht mit heissem Wasser aus und dampft in einer Platinschale ein, worauf das zurückbleibende Theobromin getrocknet und gewogen wird. Man äschert darauf ein, befeuchtet die Asche mit kohlensaurem Ammonium, trocknet wieder und zieht den jetzt erhaltenen Rückstand von der gefundenen Menge Theobromin ab. Im Durchschnitt enthalten die geschälten und bei 100° getrockneten Cacaobohnen 1,5 % Theabromin, 3,5 % Asche und 50 % Fett.

Zu medicinischen Zwecken werden Chocoladepastillen dargestellt, welche Santonin als wirksamen Bestandtheil enthalten. (Wurmchocolade). Soll die Menge des letzteren bestimmt werden, so geschieht dieses nach *Heintz* folgendermaassen. 4 bis 6 zerriebene Pastillen werden mit 50 bis 60 Grm. käuflichem Benzin geschüttelt, hierauf filtrirt und wiederholt mit Benzin ausgewaschen. Der Rückstand, welcher das Santonin enthält, wird auf dem Filter 6 bis 8mal mit Chloroform ausgezogen, und der Auszug in einer Glasschale bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wobei das Santonin hinreichend rein zurückbleibt.

§ 168. **Cichorienkaffee.** Dieses verbreitetetste Surrogat für Kaffee, dem aber der wirksamste Bestandtheil des letztern, das Caffeïn, gänzlich fehlt, unterliegt mannichfachen Verfälschungen, deren wesentlichste die folgenden sind.

Erdige Substanzen finden sich in der Asche, die in reinem Cichorienpulver nicht über 4—6 % betragen soll. In Paris sind Cichorienpulver gefunden worden, die über 50 % erdige Beimengungen enthalten.

Als solche dienen Ziegelmehl oder Steinkohlenasche. Beide fallen leicht zu Boden, wenn das Cichorienpulver in Wasser eingerührt wird.

Es soll auch vorkommen, dass man Knochenkohle, die in den Rübenzuckerfabriken diente, zusetzt; auch diese fällt aus der wässerigen

Mengung sehr bald nieder und lässt beim Einäschern phosphorsauren Kalk zurück.

Kaffeesatz wird auf gleiche Weise erkannt, wie oben in diesem Capitel bei Kaffee für die Verfälschung mit Cichorien angegeben ist.

Geröstetes Brod, Nudelreste, geröstete Hülsenfrüchte, geröstete Grassamen — alle diese stärkemehlhaltigen Stoffe werden durch Iodwasser in dem erkalteten Absud des Pulvers erkannt, da derselbe, aus reiner Cichorienwurzel bereitet, Iod nicht bläut.

Geröstete Eicheln und theilweise Hülsenfrüchte sollen dem Absud die Eigenschaft ertheilen, mit Eisenvitriol schwarz zu werden.

§ 169. **Tabak.** Die Bestimmung des Nicotin, dass sich mit ammoniakhaltigem Aether aus dem Tabak ausziehen lässt, für welche Arbeit *J. Schiel* einen eben so einfachen als zweckmässigen Apparat angab, möchte mehr zur Untersuchung von Rauchtabak oder Rohtaback als von Schnupftabak geeignet sein.

Der Apparat *Schiel's* besteht aus zwei Flaschen mit engem Halse, durch eine doppelt gebogene, in gut schliessenden Korken eingefügte Glasröhre mit einander verbunden. Die eine Flasche (*A*) fasst den Tabak, die Glasröhre reicht in ihr beinahe zum Boden und ist am unteren Ende mit einem feinen Flanellläppchen verbunden, die andere Flasche (*B*) ist leer und die Röhre mündet dicht unter dem Kork. Es wird über den Tabak in *A* der ammoniakhaltige Aether gegossen, die Flasche in laues Wasser getaucht, während die andere in kaltem Wasser steht: es bildet sich in *A* Aetherdampf, der den flüssigen Aether nach *B* treibt. Nun wird *B* in laues, *A* aber in kaltes Wasser gestellt. Während das Nicotin in *B* bleibt, destillirt der Aether nach *A* über und kann zum zweiten Male zur Extraction dienen, und so lange, als der Tabak noch nicht ganz erschöpft ist.

Auch die (S. 833) angegebenen Extractionsapparate lassen sich zum Extrahiren des Tabaks benutzen.

Hat man ein Extract, das alles Nicotin aufgenommen hat, so wird davon der Aether durch gelindes Erwärmen, dann das Ammoniak durch Aufkochen entfernt. Der Rückstand wird mit Normalsalpetersäure (siehe Cap. II.) titrirt.

Wittstein zieht zur Bestimmung des Nicotins 1000 Grm. lufttrocknen zerschnittenen Tabak mit 9000 Grm. Wasser und 100 Grm. Salzsäure von 1,13 spec. Gewicht durch heisse Digestion während 10—12 Stunden aus, filtrirt und wäscht den Rückstand aus. Auszug und Waschwasser werden auf 3000 C.C. eingedampft, mit 250 Grm. Kalihydrat versetzt und der Destillation unterworfen. Das Destillat, das mindestens 2000 C.C. betragen soll, wird mit Normalschwefelsäure gesättigt und so die Summe beider Basen bestimmt. Die neutrale Lösung wird zur

Trockne verdunstet und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es bleibt das schwefelsaure Ammoniumoxyd zurück, dasselbe wird in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum sein Schwefelsäuregehalt bestimmt. Der Unterschied des Schwefelsäuregehaltes beider Basen und des Ammoniumoxydsalzes giebt die an das Nicotin gebundene Menge an.

Es sind nach *Schloesing* 2 Aeq. Nicotin nöthig, um 1 Aeq. Säure zu sättigen. Das Nicotin hat die Zusammensetzung C_5NH_7, 2 Aequivalente sind = 162. Jeder C.C. zugesetzter Normalsäure entspricht daher 0,0162 Grm. Nicotin.

In Rohtabaken hat man zwischen 2 und beinahe 8% Nicotin gefunden.

Im Schnupftabak kann Blei, oder Zinn, oder beide von der Verpackung herrührend vorkommen, diese Metalle sind durch Einäscherung in der Asche nach Cap. III. aufzusuchen.

Sind Kohle oder erdige Stoffe dem Schnupftabake beigeimischt, so lassen sich diese auf ähnliche Weise wie in der Cichorie finden.

§ 170. **Fleischextract.** Wird Fleisch mit Wasser ausgezogen, so erhält man eine wenig gefärbte Flüssigkeit, welche alle löslichen Stoffe der Fleischsubstanz: Kreatin, Kreatinin, Inosit, extractive Substanzen, inosin- und milchsaure Salze, Chlorkalium und phosphorsaure Erden enthält. Dampft man die Lösung im Wasserbade ab, so erhält man eine dunkelbraune weiche Masse, das sogenannte Fleischextract. Aus 3,2 kg knochen- und fettfreiem Ochsenfleische erhält man 1 kg dieses Extractes. Auf Veranlassung *Liebig*'s wurde dieses Extract zunächst von der *Liebig*'s Extract of Meat Company in Fray-Bentos und von *Buschenthal* & *Comp.* in Montevideo dargestellt. Gegenwärtig wird nach *Thiel* die Fabrication noch an anderen Orten betrieben, so dass im Handel namentlich Fabricate von folgenden Etablissements anzutreffen sind:

Liebig's Extract of Meat Company zu Fray-Bentos (Uruguay);
Lucas Herreray Obes y Comp. zu Trinidad (Dep. San Iohn);
San Antonio Meat Extract Company zu St. Antonio (Texas);
Gebrüder Robertson zu Baffle Creek in Queensland (Australien);
E. M. M. Bagot zu Adelaide (Südaustralien);
Pedras Brancas zu Rio grande do Sul (Brasilien).

P. Wagner untersuchte Producte vorstehender Fabriken (welche an der Wiener Weltausstellung vertreten waren) und ist zu folgenden Resultaten gekommen:

Fleischextract aus der Fabrik	Wasser	Trockensubstanz bei 110° C.	Asche	Organische Substanzen	Von der Trockensubstanz in 80 % Alkohol löslich	Von der Trockensubstanz im Alkohol unlöslich	Eiweiss und Leim *)
Fray-Bentos, nach Liebig's Untersuchung .	16—21	79—84	18—22	57—66	56—66	3—28	—
Fray-Bentos Liebig's Company	20,90	79,10	21,50	57,60	58—41	20,69	—
Montevideo-Uruguay (Buschenthal) . . .	18,00	82,00	17,42	64,58	59,07	22,93	—
San Antonio	18,90	81,10	18,00	63,10	60,19	20,91	—
Baffle-Creek	19,30	80,70	21,36	59,34	58,19	22,51	—
Adelaide	22,00	78,00	11,81	66,19	34,60	43,40	8,04

Um Fleischextract auf seinen Werth zu untersuchen, schlägt *C. Reichardt* folgende Operationen vor:

1) Bestimmung der in Alkohol löslichen Bestandtheile. Nach *Liebig* sollen in 80procentigem Alkohol wenigstens 60 % vom Gewichte des Extractes löslich sein.

2) Bestimmung des Wassergehaltes. Man trocknet eine gewogene Menge Extract bei 110°; guter Extract soll nicht mehr als 16 % verlieren.

3) Behandeln mit Aether. Es sollen keine oder nur äusserst geringe Mengen von Fetten ausgezogen werden.

4) Eiweiss soll nicht vorhanden sein. (Da es als geronnenes Eiweiss vorhanden sein müsste, wäre es in dem in Wasser und Alkohol unlöslichen Theile zu suchen.)

5) Prüfung auf Stickstoff. (In gutem Extracte soll 9,5—10 % enthalten sein.)

6) Bestimmung der Asche. In gutem Fleischextracte findet sich 18—20 %. (Enthält viel Kali 5,5—9 %; Phosphorsäure 2,7—6 %.)

§ 171. **Pfeffer.** Der Pfeffer findet sich im Handel namentlich in zwei Formen: in ganzen Beeren (Körner) oder als Pfefferpulver.

Von den ersteren unterscheidet man — abgesehen von den Sorten, die je nach dem Productionsorte, den Ausfuhrhäfen etc. benannt sind — drei Categorien Pfeffer: den harten oder schweren Pfeffer mit vollem, rundem, sehr hartem Korn, aussen von sehr brauner Farbe; den halbharten mit leichteren, zwischen den Fingern zerbrechlichen, mehr gerunzelten, aussen graubraunen, kleinen Körnern, und den leichten mit leicht zerbrechlichen, leichten, aussen grauschwarzen Körnern. Die am meisten geschätzte Sorte muss kugelrund von Gestalt sein, hart, schwer, im Wasser untersinkend, nicht staubig, von sichtbarer, aber wenig gerunzelter Oberhaut, kastanienbrauner Farbe, gutem ausgebil-

*) Unter Eiweiss und Leim ist die in 50 Theilen kalten Wassers unlösliche Substanz des Fleischextractes verstanden.

detem Kerne und im Bruche mehlig und gelb. Je schwärzer der Pfeffer aussieht, je tiefer er gerunzelt ist, je leichter er sich zwischen den Fingern eindrücken lässt (als Zeichen, dass er im Kerne hohl ist) desto schlechter ist er.

Man hat solche schlechte Sorten auch schon mit Gummi überzogen, um ihnen ein besseres Ansehen zu geben. Entdecken kann man einen solchen Zusatz, indem man die verdächtigen Beeren einige Minuten in lauwarmes Wasser einweicht und hierauf die klare, abgegossene Flüssigkeit mit einer gleichen Menge 95grädigen Alkohols versetzt. Gummi schlägt sich nieder, während echter Pfeffer nur eine leichte Trübung erzeugt.

Ja es sollen sogar künstliche Pfefferbeeren in den Handel gebracht worden sein, welche sich bei der Untersuchung erwiesen als eine gepresste Masse aus Oelkuchen, Thon und etwas Cayenne-Pfeffer, durch ein Sieb getrieben und in einem Fasse gerollt. In einem solchen Falle wäre die Fälschung jedenfalls schon durch den Aschengehalt (s. unten) zu entdecken.

Der gemahlene Pfeffer (Pfefferpulver) soll Gegenstand mannigfacher Verfälschungen sein. Als Fälschungsmittel werden genannt: Rübsamen, Roggenmehl, Weizenmehl, Erbsenmehl, Bohnenmehl, Kartoffelmehl, Senf, Abfall, Staub und Stiele von Pfeffer, Hanf, Leinsamen, gepulverte Brotrinde, Zwieback, Mandelkleie, Eichelmehl, gebranntes Elfenbein etc.

Ueber die An- und Abwesenheit solcher Körper wird am sichersten das Mikroskop Aufschluss geben. Manche derselben können auch in anderer Weise entdeckt werden, so z. B. Mehl durch die Iodreaction. Dann kann man auch die Aschenprobe machen. Guter Pfeffer giebt ca. 4,51 %, schlechter 7,5 % Asche. Je mehr Asche, desto mehr fremde Bestandtheile sind vorhanden oder desto geringer ist die Sorte; je weniger Asche (unter 4 %), desto weniger Pfeffertheile sind in dem Pulver gewesen.

Verfälschungen des Pfeffers durch die quantitative Bestimmung des Piperins nachzuweisen ist nicht thunlich, da die einzelnen Pfeffersorten sehr verschiedene Menge desselben enthalten. Der Gehalt schwankt zwischen 5 und 10 %. Zur Bestimmung des Piperins im Pfeffer wird derselbe im gemahlenen Zustande mit dem doppelten Gewichte Kalk versetzt und darauf mit Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Man dampft alsdann im Wasserbade ein, extrahirt den trocknen Rückstand mit Aether und verdampft letzteren, worauf das Piperin zurückbleibt, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol noch gereinigt werden kann.

Endlich kann auch die Quantität Extract bestimmt werden, welche dem Pfeffer von Alkohol entzogen wird. Es soll dieselbe ca. 14 % betragen.

§ 172. **Senf.** Der Senf kommt als Mehl und als Moutarde (Mosterich) in den Handel. Man unterscheidet weissen und schwarzen Senf, welche beide zu Mehl und zu Mosterich verarbeitet werden. Der schwarze Senf enthält mehr Senföl und ist daher werthvoller als der weisse.

Wie beim Pfeffer, so treten auch hier im gemahlenen Zustande Verfälschungen auf; so wird er mit Leinsamen, Kartoffelmehl, Rübsamenkuchen, Curcuma, Bohnenmehl, Gyps, Ocker, Thon etc. versetzt. Kartoffel- und Bohnenmehl kann durch Behandlung mit Wasser und Versetzen des wässerigen Auszuges mit Iodlösung erkannt werden; Ocker, Gyps finden sich in der Asche. Macht man eine Probe mit Wasser oder Alkohol, so erhält man eine gelbe Lösung, welche auf Zusatz eines Alkalis rothbraun wird, wenn Curcuma vorhanden ist.

Noch bedeutender sind die Verfälschungen beim eingemachten Senf (Moutarde).

Zur Untersuchung eignet sich auch hier das Mikroskop am besten.

§ 173. **Käse.** Zur Untersuchung der Käse auf ihren Gehalt an Wasser, Fett, Porteïnstoffen, Milchzucker und Asche kann folgendes Verfahren dienen.

Man bringt 2—5 Grm. des zu untersuchenden Käses, in dünne Scheiben zerschnitten, in einen kleinen Kolben. Man trocknet hierauf über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, setzt dann etwa 30 C.C. absoluten Aether zu und lässt einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur digeriren. Die ätherische Fettlösung wird in ein tarirtes Schälchen gegossen. Sollte das Fett schwer auszuziehen sein, so trocknet man nach dem Abgiessen des ersten Auszuges wieder über Schwefelsäure und kann nun die trockne Masse mit einem Spatel noch weiter zerkleinern. Man setzt Aether zu und verfährt wie vorhin; letzteres wird wiederholt, bis das Fett entfernt ist.

Die sämmtlichen ätherischen Auszüge werden zum ersten ins tarirte Schälchen gegeben, der Aether abgedunstet, der Rückstand (Fett) getrocknet und gewogen.

Der nach dem Erschöpfen mit Aether im Kölbchen bleibende Rückstand wird getrocknet und gewogen. Die erhaltene Zahl zum Fettgewichte addirt und die Summe vom Gewichte des zur Untersuchung verwendeten Käses subtrahirt, giebt als Differenz den Wassergehalt.

Der nun getrocknete Rückstand kann gepulvert werden. Man theilt ihn in zwei Hälften.

Die eine wird mit Natronkalk gemischt, um den Stickstoff zu bestimmen (Cap. XIX, S. 552); die Menge Stickstoff mit 6,25 multiplicirt, liefert die Quantität proteïnartiger Substanz.

Um den Zucker zu bestimmen — welcher übrigens in sehr geringer Menge in Käsen enthalten ist — zieht man die andere Hälfte mit Wasser aus und titrirt den Auszug mit *Fehling*'scher Lösung (Cap. XXX, S. 783).

Die Asche kann im frischem oder getrocknetem Käse bestimmt werden.

Lässt sich ein Käse nicht in Scheiben zerschneiden, so bringt man ihn direct mit Aether in Contact, indem man durch mechanische Zertheilung (mit einem Spatel oder Glasstabe) die Berührungsfläche mit Aether so viel wie möglich zu vergrössern sucht.

XXXIV. Capitel.

Spinnfasern, Gewebe, Papier.

---

§ 174. Zunächst fallen in unsere Betrachtung die thierischen Fasern: Wolle und Seide, und die von Pflanzen stammenden: Baumwolle und Leiwand (Flachs und Hanf). Alle anderen spielen eine ziemlich eingeschränkte Rolle; darunter sind das Haar der Cachemirziege und die Faser des Phormium tenax (Neuseeländischer Flachs) die, welche am weitesten in die Technik der Spinnfasern eingedrungen.

Die Mittel zur Unterscheidung der einzelnen Fasern sind theils chemische Reactionen, theils dient hierzu das Mikroskop.

Von den chemischen Unterscheidungsmitteln ist zu sagen, dass jedes einzelne derselben leicht Täuschungen zulässt, dass aber die gleichzeitige Berathung mehrerer in der Regel ausreichend ist. Es ist zunächst anzugeben, wie die Fasern thierischer Abkunft sich von denen des Pflanzenreiches unterscheiden lassen, was gewöhnlich die geringere Schwierigkeit bietet, und dann, wie die einzelnen aus der einen Categorie und die aus der anderen erkannt werden können. Unter den chemischen Erkennungsmitteln sind die folgenden die erheblichsten:

1) Beim Anzünden einzelner aus einem Gewebe gezogener Fäden oder (wenn die verschiedenen Fasern schon im Gespinnste vereinigt worden) kleiner Fäserchen aus dem aufgewundenen Faden zeigen

die thierischen Fasern eine aufgeblähte, glänzende, schwerer vollständig verbrennbare Kohle, und nach vollkommener Verbrennung reichliche Asche; die aufsteigenden Dämpfe riechen dem verbrannten Horn ähnlich, und röthen ein darübergehaltenes feuchtes Curcumapapier.	die Pflanzenfasern unter lebhaftem Brennen eine Kohle von der Form des Fadens, nach vollständiger Verbrennung wenig Asche; die Dämpfe riechen brenzlich säuerlich und röthen ein hineingehaltenes feuchtes Lacmuspapier.

2) Eine Lösung von Aetznatron oder Aetzkali mit ungefähr 8% Alkaligehalt (1,04 — 1,05 spec. Gewicht oder 6 — 7⁰ Baumé)

löst beim Kochen die Thierfasern.	greift die Pflanzenfasern nicht stark an.

Diese Probe ist diejenige, welche die meiste Sicherheit unter den chemischen Mitteln gewährt.

3) Salpetersäure (Scheidewasser) mit den Spinnfasern gekocht

färbt die Wolle, und in etwas schwächerem Grade die Seide gelb.	die Baumwolle und Leinwand bleibt weiss.

4) *Peltier* taucht 12 — 20 Minuten lang die fraglichen Stoffe in eine Lösung aus gleichen Maassen concentrirter Salpetersäure und englischer Schwefelsäure, und wäscht sie dann mit viel Wasser ab, dadurch

wird Ziegenhaar oder Seide ganz gelöst, Wolle wird gelb oder braun.	Die Farbe der Pflanzenfasern wird nicht verändert, und ihre Substanz wenig angegriffen. Sie haben dann aber nach dem Trocknen die Leichtentzündlichkeit der Schiessbaumwolle.

5) Für weisse Stoffe dient nach *Lassaigne* eine Lösung von Bleioxyd in Aetznatron (Bleizuckerlösung mit so viel Natron versetzt, dass der anfänglich erfolgte weisse Niederschlag sich wieder löst). Diese wird beim Eintauchen

Wolle und Haare braun färben (Seide nicht — dient also auch zur Unterscheidung von Seide und Wolle).	die Pflanzenfasern bleiben ungefärbt.

6) Eine Lösung von Kupferoxydammoniak (man kann Kupferoxydul mit starker Ammoniakflüssigkeit digeriren und die nicht zu alt gewordene über dem Kupferoxydpulver stehende Flüssigkeit gebrauchen)

löst Seide, lässt Wolle ganz unverändert.	löst nach und nach Baumwolle und Leinwand auf.

7) Zur Unterscheidung der animalischen Fasern von den vegetabilischen, namentlich von Wolle, und Baumwolle, kann man eine farblose Rosanilinlösung benutzen, welche man erhält, wenn man Fuchsin in kochendem Wasser löst und während dem Kochen tropfenweise Natriumhydrat oder auch kaustisches Ammoniak bis zur Entfärbung zusetzt. Die filtrirte Lösung, aus welcher sich beim Erkalten Krystallflitter von Rosanilin absetzen, hält sich in einem verschlossenen Fläschchen beliebig lange. Taucht man in diese Flüssigkeit, am besten in der Wärme und selbst bei Siedehitze, bei Anwendung von Ammoniak, einige Secunden lang ein Gewebe von Wolle und Baumwolle, so bleibt es oft ganz farblos; spült man nun die Probe in kaltem Wasser gut aus, so färbt sich die Wolle roth, sobald das Alkali ausgewaschen ist, ohne dass die Baumwolle die mindeste Färbung annimmt. (Seide verhält sich wie Wolle;

Leinwand und andere vegetabilische Fasern verhalten sich der Baumwolle gleich).

§ 175. Zur Unterscheidung von Leinenfaser und Baumwolle sind nachfolgende chemische Proben in Vorschlag gekommen.

1) Die renommirteste Probe ist die von *Kindt*. Weisse Stoffe sollen so vollkommen als möglich von allem Appret befreit werden, was durch Kochen mit destillirtem Wasser und Ausreiben geschieht. Die wiedergetrockneten Stücke werden, je nach der Stärke des Gewebes, $^1/_2$—2 Minuten lang in englische Schwefelsäure getaucht, mit Wasser abgespült, und zwischen den Fingern etwas gerieben, dann in eine verdünnte Lösung von Salmiakgeist gelegt (zur vollständigen Entfernung etwa anhängender Schwefelsäure), und getrocknet.

Die Baumwollfäden werden durch die Säure gallertartig gelöst und durch das Abspülen und Reiben entfernt.	Die Leinenfäden bleiben unverändert, oder werden nur wenig angegriffen.

Auf möglichst vollständiges Entfernen der Appretur ist grosses Gewicht zu legen, da ohne diese Vorsicht die Probe nicht gelingt, auch hängt das Resultat sehr von der Dauer des Eintauchens in die Säure ab.

2) Weingeistige Krapp- oder Cochenillelösung (bereitet durch Uebergiessen von 1 Theil des gepulverten Farbstoffs mit 20 Theilen Weingeist von 0,847 spec. Gew. [35° Baumé] und Stehenlassen in der Wärme während 24 Stunden), in welche die fraglichen Stoffe eingelegt werden, geben

a) Cochenilletinctur

der Baumwolle eine hellrothe Färbung.	der Leinenfaser eine violette Farbe.

b) Krapptinctur

der Baumwolle eine hellgelbe,	der Leinenfaser eine schmutzig rothgelbe oder orangegelbe Farbe.

Diese Probe ist noch weniger zuverlässig als die erste; es giebt nach *Schacht* Leinenfasern, die sich mit Krapptinctur nicht rothgelb färben. Die Färbung der Leinwand beruht überhaupt nur auf der leichtern Aufnahme der Farbe durch die incrustirende Substanz, welche der Leinwandfaser gewöhnlich anhängt.

Böttger empfiehlt ein an 3 Seiten ausgefranstes Läppchen zuerst in eine Lösung aus 1 Fuchsin in 100 Weigeist kurze Zeit einzulegen, dann herauszunehmen und mit Brunnenwasser zu übergiessen und dies so lange zu erneuern, bis es klar abläuft, zuletzt es in ein Schälchen mit gewöhnlichem Salmiakgeist 1—3 Minuten lang zu legen, wobei

die Baumwollfasern schnell entfärbt werden,	die Leinenfäden schön rosenroth erscheinen sollen.

3) *Frankenheim* und *Leykauf* empfehlen Eintauchen des gebleichten und vom Appret befreiten Zeugstücks in Baumöl.

Die Baumwollenfäden sollen dabei weiss und undurchsichtig bleiben.	Die Leinenfasern nehmen ein durchschimmerndes Ansehen, geöltem Papier ähnlich, an.

Diese Probe ist sehr einfach und für gebleichte Stoffe, die von Appret befreit sind, sehr brauchbar.

Zur Unterscheidung der Faser des Phormium tenax, des Neuseeländischen Flachses, der seit neuerer Zeit in mehreren Industriezweigen, am häufigsten in der Seilerei verwendet wird, von Leinen oder Hanf wird von *Vincent* concentrirte Salpetersäure angegeben. Diese färbt diese Faser deutlich roth, nicht so die Leinenfaser. Die übrigen von *Vincent* angewendeten Reactionen auf Hanf und Flachs lassen sich nur auf die ungebleichten Stoffe anwenden, und geben, weil die Art der Röste zu grossen Einfluss hat, da noch unsichere Resultate.

§ 176. Die Untersuchung mit dem Mikroskope dient nicht nur als Ergänzung oder Controle der chemischen Prüfungsmethoden, sondern sie gewährt in den meisten Fällen mehr Sicherheit als jene, namentlich wenn sie in Verbindung mit mikrochemischen Reactionen vorgenommen wird.

Ein gutes Instrument, welches lineare Vergrösserungen bis zu dem 200fachen der natürlichen Grösse giebt, ist für derartige Untersuchungen vollständig ausreichend.

Die Seide zeigt den einfachsten Bau unter den oben genannten Fasern. Der Erzeugungsweise gemäss (dass sie aus einem blassgelben Safte von der Raupe aus zwei schlauchartigen Säcken durch zwei Oeffnungen in ununterbrochenem Faden ausgeschieden wird) besteht sie aus dichten, nicht hohlen Doppelfäden, mit gleichförmiger Lichtbrechung. Ein oft in unregelmässigen Aussprüngen hervortretender Saum von anderer lichtbrechender Kraft rührt von Bast her, die Faser aber erscheint nach dessen Beseitigung ganz glatt. Die Coconfäden, der innern Wand näher gelegen, sind oft um $^1/_3$ feiner als die äussern. Der Querschnitt der Conconfäden ist nicht rund, sondern unbestimmt stumpfeckig. Gefärbte Seide erscheint an einzelnen Stellen zuweilen wie breit gequetscht, was von einer Erweichung während der Färbeoperation herrühren muss.

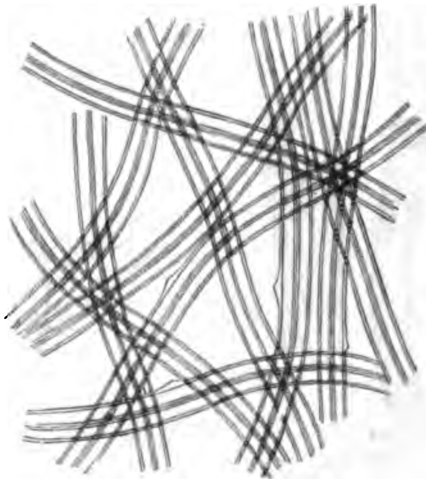


Fig. 124.

Fig. 124 Gespinnstlage eines Cocon. Fig. 125 Querschnitt durch einen Cocon.

Englische Schwefelsäure, Kupferoxydammoniak und Aetzkalilösung machen den Seidenfaden zuerst aufquellen, dann lösen sie ihn auf.

Die Wolle besteht nicht aus röhrchenförmiger Hornsubstanz, sondern, wie alle Haare, bildet sie cylindrische Aneinanderreihungen vieler durch das Nachwachsen neuer immer vorwärts sich schiebender Körnchen oder Bläschen, deren Inhalt, anfangs weich, allmählich erhärtet, während die Bläschen dicht zusammengedrängt eckig werden, sich abplatten, und die aussengelegenen so eine Art Schuppenrinde bilden, in welcher die Schüppchen tannenzapfenartige, nach oben hervorstehende Ränder haben. Die innern, nicht zu der Schuppenrinde verwendeten Bläschen bilden Faserstränge, die namentlich bei gröbern Wollhaaren wie eine Röhre von einer Rinde umgeben aussehen können. Der Durchschnitt der Schafwollhaare ist etwas elliptisch.

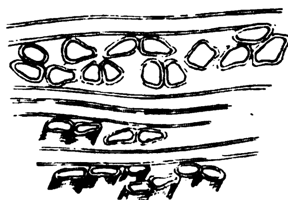


Fig. 125.

Fig. 126 grobe Schafwolle. Fig. 127 Electoralwolle, beide bei 400facher Vergrösserung.

Englische Schwefelsäure wirkt in der Weise auf das Wollhaar ein, dass es eine rauh-zerfaserte Oberfläche zeigt. Aehnlich wirkt Aetzkalilösung, die es beim Erwärmen löst.

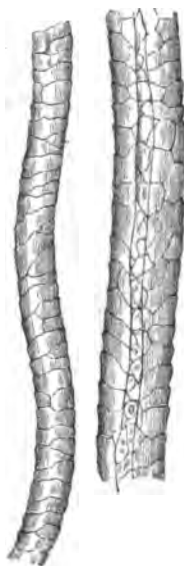


Fig. 126.

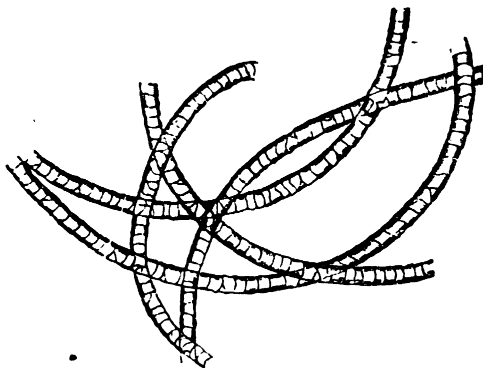


Fig. 127.

Leinenfasern sind in die Länge gezogene Bastzellen des Hanfs oder Flachses, sie erscheinen rund, stellenweise breitgedrückt und dickwandiger, siehe Fig. 128, als die weit kürzern dünnwandigern, nur im ganz

frischen Zustande cylindrischen, ausgereift aber abgeplatteten, gewöhnlich schraubenartig um sich selbst gewundenen Baumwollfasern, Fig. 129.

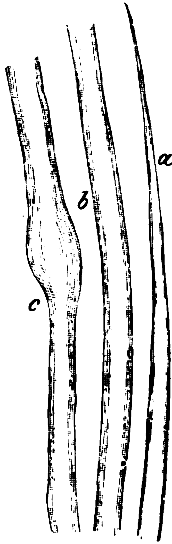
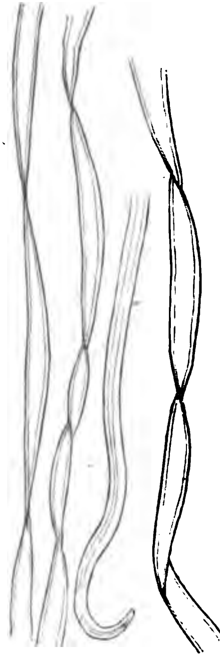


Fig. 128.


Fig. 129.

Beide werden durch Einwirkung von Iod und Schwefelsäure bläulich gefärbt, und zeigen spiralförmige oder ringförmige Bänder; die Hanffaser zeigt diese Erscheinung weniger als Flachs und Baumwolle.

Die Baumwolle und Leinenfaser quellen zuerst an einzelnen Stellen beim Zusammenbringen mit Kupferoxydammoniak auf, und bilden bei stärkerer Einwirkung eine Gallerte.

Wer sich dieser Untersuchungsmethode bedienen will, thut gut, sich vorher durch genaues Beobachten unzweifelhafter Leinen- oder Baumwollfasern einige Uebung zu verschaffen*).

Um Pflanzenfasern (Baumwolle, Hanf, Flachs, Jute etc.) in einem aus Wolle und Seide bestehenden Gewebe nachzuweisen, braucht man nur letzteres in einer wässerigen Lösung von Aetznatron (aus 10 Theilen

---

*) Sehr ausführliche Anweisung über derartige Untersuchungen giebt das Werkchen von *H. Schacht* »Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe durch das Mikroskop und durch chemische Reagentien«, sowie auch die Publicationen von *J. Wiesner*, »über mikroskopische Untersuchungen«.

geschmolzenem Aetznatron in 100 Theilen Wasser) zu kochen. Wolle und Seide werden aufgelöst, die Pflanzenfaser aber wird nicht angegriffen und bleibt mit ihren wesentlichen charakteristischen Eigenschaften als Rückstand. Ist die Pflanzenfaser gefärbt, so bringt man das Ganze zur bessern Unterscheidung derselben auf ein kleines Kattunfilter und wäscht es mit heissem Wasser aus; dann bringt man die ausgewaschene Faser in lauwarmes Wasser, welches mit circa 5 % Salzsäure angesäuert ist; 10 Minuten später fügt man ein wenig Chlorwasser oder einige Tropfen Chlorkalklösung hinzu, wodurch die Pflanzenfaser gebleicht wird. Das Filtrat der Aetznatronlösung, welches die Wolle oder Seide enthält, kann unmittelbar auf die Gegenwart von Wolle geprüft werden. Ist dieselbe vorhanden, so hat sich Schwefelnatrium gebildet, welches in Lösung geblieben ist; dasselbe lässt sich sofort durch Zusatz von einigen Tropfen einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd nachweisen. Entsteht ein weisser Niederschlag, welcher sich beim Umschütteln wieder vollständig löst, so ist nur Seide zugegen gewesen, wenn sich dagegen ein bleibender schwarzer Niederschlag von Schwefelblei bildet, so enthält das geprüfte Gewebe Wolle. Anstatt des essigsauren Bleioxydes können nach *R. Wagner* auch einige Tropfen einer Lösung von Nitroprussidnatrium angewandt werden, welche der Flüssigkeit bei Gegenwart von Schwefelnatrium eine schöne violette Färbung ertheilen.

Ist das Gewebe stark mit Farbstoff versehen, so empfiehlt es sich, dasselbe in kleine Stücke zerschnitten, 15 bis 20 Minuten lang unter zeitweiligem Umrühren in ein Gemisch von 2 Volumen Schwefelsäure von 66° Bé, und 1 Volum gleichstarker, rauchender Salpetersäure zu tauchen. Dadurch werden Wolle, Seide und Farbstoff oxydirt und zerstört, die Pflanzenfaser dagegen wird in Schiessbaumwolle umgewandelt und behält ihre charakteristische, faserige Textur. Das Ganze wird darauf in eine verhältnissmässig grosse Menge Wasser gebracht, in welchem die Schiessbaumwolle sich absetzt; die Flüssigkeit wird abgegossen und der Rückstand auf einem Filter gesammelt, vollständig ausgewaschen und getrocknet. Der trockene Rückstand zeigt nun die explosiven Eigenschaften der Schiessbaumwolle. Zur Prüfung von weissen oder nicht zu dunkelgefärbten gemischten Geweben kann man auch die Verwandtschaft der thierischen Fasern zu den künstlich dargestellten Farbstoffen benutzen. Ein ziemlich dunkel gefärbtes Gewebe muss zuvor durch Behandlung mit schwachem Chlorwasser und darauf folgendes gründliches Auswaschen mit kochendem Wasser entfärbt werden. Es sind hier aber gewisse Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, da auch Baumwolle in Bädern von Anilinfarben gefärbt werden kann, besonders wenn sie mit stärkemehlhaltigen Substanzen und andern zum Appretiren dienenden Stoffen imprägnirt ist. Diese müssen zunächst entfernt werden; dazu wird das Gewebe 10 Minuten lang in Wasser gekocht, welches in 100 Theilen 2 Theile kohlensaures Natron und ein wenig Seife enthält; dann

wird das Zeug in heissem Wasser gespült, 5 bis 10 Minuten lang in Wasser von 50 bis 60°C. gelegt, welches 2 % Salzsäure oder Schwefelsäure enthält, und endlich tüchtig gewaschen. Inzwischen bereitet man das Färbebad, indem man z. B. einige Decigramm Fuchsin in 25 bis 30 C.C. Wasser löst, die Lösung zum Sieden erhitzt und sie während des Kochens tropfenweise mit Aetznatronlösung versetzt, bis sie noch eine hell rosenrothe Färbung zeigt. Hierauf wird sie vom Feuer genommen und das Gewebe in die Flüssigkeit gebracht, nach Verlauf einiger Minuten herausgenommen, mit reinem Wasser gut ausgewaschen und dann getrocknet. Die Seiden- und Wollenfäden haben sich nun lebhaft roth gefärbt, während die Fäden pflanzlichen Ursprungs (Baumwolle, Flachs, etc.) ganz ungefärbt bleiben.

J. Bayer bestimmt in Baumwollengarnen die Wolle, indem er 0,5 bis 0,8 Grm. des bei 100° getrockneten Garnes mit 20 C.C. einer aus 4 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser bereiteten Schwefelsäure übergiesst und zwölf Stunden unter öfterem Umrühren stehen lässt. Man bringt darauf die Wolle nochmals 4 Stunden lang in ein gleiches Volumen derselben Säure und kann dann sicher sein, dass alle Baumwolle gelöst, die Wolle aber nicht verändert ist. Die Flüssigkeit wird mit der dreifachen Menge Wasser und ebensoviel Alkohol verdünnt und filtrirt, zur Entfernung der etwa vorhandenen Farbstoffe mit heissem absolutem Alkohol, und hierauf bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit heissem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° und nach Abzug von 2 % soll der richtige Gehalt an Wolle erhalten werden. Um diesen Betrag soll nach *Bayer* die Wolle bei der Behandlung mit Schwefelsäure an Gewicht zunehmen.

Zur Nachweisung von Wolle in Seide und Seide in Wolle kann man, wenn die Gewebe weiss oder hellfarbig sind, die Gegenwart von Schwefel in der Wolle benutzen. Zunächst bereitet man eine Lösung von Bleioxyd in Aetznatron, indem man Bleiglätte in letzterem kocht, dann absetzen lässt und hierauf die klare Flüssigkeit abgiesst. In diese wird das Gewebe gebracht. Die Wollenfäden werden in Folge ihres Schwefelgehaltes sofort schwarz, indem sich schwarzes Schwefelblei bildet, während die Fäden der Seide, welche keinen Schwefel enthalten, ihre Färbung nicht verändern. *Stefanelli* in Florenz hat die Anwendung des *Schweitzer*schen Reagens (das Kupferoxyd-Ammoniak) empfohlen und verfährt in nachstehender Weise. Ein 2 qcm grosses Stück des Gewebes wird in 10 bis 12 C.C. der blauen Kupferflüssigkeit gelegt; nach 5 bis 6 Minuten ist die Seide aufgelöst, während die Wolle sich nicht im mindesten angegriffen zeigt. Wenn die Seide schwarz gefärbt ist, so muss man das zweifache Volumen der *Schweitzer*'schen Flüssigkeit nehmen und die Gewebeprobe 10 bis 12 Minuten in derselben lassen. Nach Herausnahme des aus Wolle bestehenden Rückstandes aus der blauen Kupferlösung giebt die letztere, wenn sie rasch mit Salpetersäure übersättigt wird,

keinen merklichen Niederschlag; ist aber eine pflanzliche Faser vorhanden, welche durch das Reagens in der Regel aufgelöst wird, wenn auch langsam, so entsteht in der Flüssigkeit durch Sättigung mit Salpetersäure ein Niederschlag von Cellulose in Form weisser oder schwach gefärbter Flocken. Ein einfaches Verfahren besteht in der Anwendung concentrirter Säuren. Von gewöhnlicher Salpetersäure wird Seide in der Kälte gelöst, ohne dass die Wolle merklich angegriffen wird. Ebenso verhält sich Seide gegen kalte Schwefelsäure, wenn dieselbe hinlänglich concentrirt ist. Gleichzeitig befreit die letztgenannte Säure die Wolle von Pflanzenfasern, indem diese in Gummi oder Zucker umgewandelt werden. Es stellt sich jedoch als besser heraus, kalte concentrirte Salzsäure anzuwenden, in welche die Gewebeprobe eingetaucht wird; in kurzer Zeit ist die Seide vollständig aufgelöst, während die Wollen- und Pflanzenfasern unverändert zurückbleiben. Man fügt Wasser hinzu, sammelt die nicht angegriffenen Wollen- und Pflanzenfasern auf einem Filter und wäscht sie vollständig aus. Gewöhnlich müssen sie dann entfärbt werden. Um sie von einander zu unterscheiden, behandelt man sie entweder mit kochender Aetznatronlauge, welche nur die Wolle auflöst, oder man wendet künstlich dargestellte Farbstoffe an, wie Fuchsin, Anilinviolett, oder Pikrinsäure, welche Baumwolle nicht färben, wenn man mit den geeigneten Vorsichtsmaassregeln zu Werke geht. Bei allen diesen Proben ist es gut, die Gewebe vor ihrer chemischen Untersuchung von ihren Appretursubstanzen und Farbstoffen zu befreien, von ersteren durch successive Behandlung mit kochendem reinem oder schwach angesäuertem oder durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron alkalisch gemachtem Wasser, von letzteren durch Chlorwasser etc., indem man zuletzt stets mit reinem warmem Wasser sorgfältig auswäscht und nun das Gewebe trocknet.

In seinem »Leitfaden für die mikroskopische und mikrochemische Analyse der technisch verwendeten Rohstoffe der Textil-Industrie« giebt *R. Schlesinger* folgenden Gang zur Untersuchung der Fasern.

Die Rohfasern zerfallen in drei Hauptabtheilungen:

I. in die **vegetabilischen Fasern,**
II. in die **Gewebe der Haare** und
III. in die **Seidenarten.**

I. Vegetabilische Fasern.

Die Faser löst sich in 10 procentiger Natronlauge nicht auf und zeigt beim Verbrennen, welches leicht vor sich geht, den charakteristischen Horngeruch nicht.

Man behandelt die Faser mit verdünnter Iodlösung (die Iodlösung muss sehr verdünnt angewendet werden, da bei concentrirter Lösung die

blaue Farbe von der, immer anwesenden, gelben gedeckt würde) und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure.

Wird die Faser gelb, braungelb oder rothgelb gefärbt, gehört sie zur I. Gruppe.

Wird die Faser grünlich gefärbt, gehört sie zur II. Gruppe.

Wird die Faser bläulich gefärbt, gehört sie zur III. Gruppe.

I. Gruppe.

Die Faser wird durch Iod und Schwefelsäure gelb, braungelb oder rothgelb gefärbt.

Hierher gehören die Fasern von:

Abelmoschus (*Abelmoschus tetraphyllos*).
Asclepias (*Asclepias curassavica*).
Beaumontia (*Beaumontia grandiflora*).
Bombax (*Bombax ceiba*, *malabricum*, *heptaphyllum*, *Eriodendron anfractuosum* und *Ochroma lagopus*).
Calotropis (*Calotropis gigantea*).
Coir (*Cocus nucifera*).
Esparto (*Itopa tenacissima* und *Muirochloa tenacissima*).
Hibiscus (*Hibiscus cannabinus*).
Jute (*Corchorus capsularis*).
Neuseeländischer Flachs (*Phormium tenax*).
Pita (*Agave americana*, *vivipara*, *cubensis*, *foetida*, *gigantea*, dann *Aloë americana*, *indica*, *angustifolia* und *perfoliata*).
Rohrkolben (*Typha angustifolia* und *latifolia*).
Strophantus (*Strophantus sp.*).
Sunn (*Crotalarea juncea*).
Thespesia (*Thespesia lampas*).
Urena (*Urena sinuata*).
Yucca (*Yucca gloriosa*).

II. Gruppe.

Die Faser wird durch Iod und Schwefelsäure grünlich gefärbt.

Hierher gehören die Fasern von:

Cordia (*Cordia latifolia*).
Hanf (*Cannabis sativa*).

III. Gruppe.

Die Faser wird durch Iod und Schwefelsäure bläulich gefärbt.

Hierher gehören die Fasern von:

Ananas (*Pine apples*).
Baumwolle (*Gossypium sp.*).
Chinagras (*Boehmeria nivea* = *Urtica nivea*).

Flachs (*Linum usitatissimum*).
Manilla (*Musa textilis, paradisiaca etc.*).
Ramié (*Boehmeria tenacissima* = *Urtica tenacissima*).

Mit diesen Tabellen kann die Abstammung der zu untersuchenden Rohfaser mit grosser Wahrscheinlichkeit bestimmt werden. Zur vollständigen Constatirung des Resultates ist es zweckmässig, noch andere charakteristische Eigenschaften in Betracht zu ziehen; es sind zu diesem Zwecke in Folgendem die Hauptmerkmale der wichtigsten Fasern aufgezeichnet.

Ananasfaser. Die Blattfasern mehrerer *Pine apples*-Sorten aus West-Indien und Südamerika. Sie sind fein, weiss und glänzend und haben eine Länge bis 1,5 m. Der Durchmesser der einzelnen, leicht isolirbaren Zellen ist ausserordentlich klein; er beträgt 0,0034—0,0101 mm, er ist meist 0,006 mm. Die Conturen sind regelmässig, die Enden conisch. Das Lumen ist klein und zwar in maximo $^1/_4$ des Zelldurchmessers, sehr oft erscheint es nur auf eine Linie reducirt, doch verschwindet es nie.

Iod und Schwefelsäure färbt sie schwach blau, Kupferoxydammoniak reagirt nicht, verdünnte Chromsäure färbt sie schwach grünlich, ohne sie zur Aufquellung zu bringen. Mit schwefelsaurem Anilin kann man nur eine sehr schwache Verholzung durch Gelbfärbung nachweisen. Besser geschieht dieses durch eine 0,5 procentige Lösung von Phloroglucin, mit welcher die Faser oder das Gewebe zuerst getränkt und hierauf mit Salzsäure benetzt wird. Bei der geringsten Verholzung findet eine lebhaft rothe, ins Violette ziehende Färbung statt.

Baumwolle. Die Samenhaare verschiedener *Gossypium*-Arten *), welche in Centralamerika, Indien, Brasilien, Egypten, Griechenland, Persien, Kleinasien, Levante und Afrika vorkommen.

Die Fasern haben eine Länge bis 5 cm und einen Durchmesser von 0,011—0,037 mm, sie sind gewöhnlich kegelförmig, doch nach dem unteren Ende zu verjüngt. Die Form der Enden ist stumpf, manchmal sogar abgerundet oder spatelförmig. Die Faser selbst ist plattgedrückt. Die Cuticula zeigt öfters eine spiralige oder gitterförmige Structur. Alle Baumwollhaare sind häufig um ihre eigene Axe gedreht, welche Eigenschaft durch Salpetersäure aufgehoben werden kann. Der Durchmesser des Lumen beträgt $^1/_4$—$^2/_3$ des Zelldurchmessers.

Kupferoxydammoniak bewirkt eine blasenförmige Auftreibung oft bis zu 0,07 mm, wobei die Cuticula entweder rund um die Zellen geschlossen bleibt oder fetzenweise abgeworfen wird; nach längerer Ein-

*) Es sind folgende Species, von denen der grösste Theil der im Handel vorkommenden Baumwolle herstammt: *Gossypium indicum*, *barbadense*, *peruvianum*, *vitifolium*, *hirsutum*, *micranthum*, *conglomeratum*, *flavidum*, *arboreum*, *accumulatum* und *herbaceum*.

wirkung des Reagenses verschwindet die Zellmembran, nur die gelb gewordene Cuticula schwimmt noch, und zwar meist in Form eines Ringes, in der Flüssigkeit herum. Ebenso verhält sich die Innenhaut, welche als gerollter, 0,002 — 0,006 mm dicker Schlauch herumschwimmt, bis sie, wie auch später die Cuticula, sich langsam in eine gelatinöse Masse verwandelt. Doch giebt es auch einige *Gossypium*-Arten, wie *G. flavidum* und *G. religiosum*, welche durch Kupferoxydammoniak nicht blasenförmig aufgetrieben werden, die sich aber doch in diesem Reagens lösen und nur die Cuticula zurücklassen.

Iod und Schwefelsäure färbt die Baumwollfaser mit Ausnahme ihrer Cuticula blau, Krapptinctur gelb, Fuchsin roth, welche Farbe bei Befeuchtung mit Ammoniak verschwindet; wasserfreies Zinnchlorid färbt schwarz, Laugen braun und Schwefelsäure führt sie rasch in Lösung.

Chinagras. Die Faser von *Boehmeria nivea* (*Urtica nivea*), aus China, Japan etc., hat eine weisse oder gelblichgrüne Farbe, einen schönen Glanz und erreicht eine Länge von 22 cm. Die Form der einzelnen Fasern ist cylindrisch mit unregelmässigen Leitlinien und conischen Enden. Das Lumen ist beträchtlich gross und beträgt oft $^4/_5$ des Durchmessers der Zelle.

Kupferoxydammoniak bewirkt starke Aufquellung, doch keine Lösung; Iod und Schwefelsäure färbt sie blau bis roth. Schwefelsaures Anilin bringt an ihr keine Veränderung hervor.

Die Faser kommt auch cotonisirt in den Handel, die Zellen sind dabei isolirt und ihre Enden häufig um ihre eigene Axe gedreht, doch sind dieselben nur höchst selten gut erhalten, ihre Länge übersteigt fast nie 6 cm. Das lufttrockene cotonisirte Chinagras enthält blos 6,5% Wasser, das mit Wasserdampf gesättigte 18,15%. Die Aschenmenge der wasserfreien Substanz beträgt 1,91%.

Esparto. Die Bastfaser von *Itopa tenacissima* oder *Muirochloa tenacissima* (Afrika) ist schwach gelblich gefärbt und mattglänzend. Die Bastbündel haben durchschnittlich eine Breite von 0,8 cm. Die Zellen sind regelmässig und haben einen Maximaldurchmesser von 0,0068 bis 0,015 mm, meist aber von 0,008 mm. Die Zellwände sind stark verdickt, so dass das Lumen oft auf eine dunkle Linie reducirt erscheint, es erreicht höchstens die halbe Grösse des Zelldurchmessers.

Iod und Schwefelsäure färbt die Faser gelb, Kupferoxydammoniak bewirkt blasenförmige Aufquellung der Zellwände, ähnlich wie bei der Baumwolle, doch allein schon der Mangel einer Cuticula unterscheidet diese beiden Fasern. Nach längerer Einwirkung des Reagenses führt es die Espartofaser in theilweise Lösung. Schwefelsaures Anilin färbt sie sehr schwach gelb, Phloroglucin und Salzsäure roth, — die Faser ist also nur wenig verholzt.

Die lufttrockene Faser enthält 8,2% Wasser, die in einem mit

Wasserdampf gesättigten Raume aufbewahrte 19,5 % Wasser. Ihre Aschenmenge beträgt 2,6 % der wasserfreien Substanz.

Flachs. Die Bastfaser von *Linum usitatissimum*, hauptsächlich in Mittel-Europa cultivirt, erreicht in maximo eine Länge von 2—3 m. Ihre Farbe ist gelblich, hellbraun oder dunkelgrau. Die Zellen sind regelmässig gebaut und erreichen die Länge von 4 cm und die Breite von 0,0069—0,0241 mm. Die Zellwände sind gleichmässig stark verdickt. Das Lumen erscheint daher meist nur auf eine dunkle Linie reducirt. Die Faser ist längsgestreift.

Iod und Schwefelsäure rufen eine blaue Färbung hervor, Kupferoxydammoniak bewirkt unregelmässige Aufquellung, zuletzt Lösung auch der, am längsten Widerstand leistenden, Innenhaut.

Schwefelsaures Anilin und Phloroglucin mit Salzsäure zeigen grössere oder geringere Quantitäten von Holzsubstanz an. Krapptinctur färbt sie orange, Fuchsin und ein Bad in Ammoniak von 1—3 Minuten sehr schön roth, wasserfreies Zinnchlorid schwarz, Natronlauge sehr schwach gelb, Iodkalium färbt sie bei Anwesenheit von Wasser blau und führt die Zelle hierauf langsam in Lösung, Schwefelsäure löst kalt und concentrirt dieselbe ebenfalls langsam auf.

Hanf. Die Bastfaser von *Cannabis sativa* (Mittel- und Nord-Europa, Türkei, Indien und Neuseeland) ist hell- bis dunkelgrau und hat gewöhnlich einen sehr schwachen Glanz. Die Bastzellen haben eine bedeutende Länge und einen Durchmesser von 0,01—0,027 mm. Die Conturen sind ziemlich unregelmässig, die Enden gewöhnlich stumpf, selten getheilt. Das Lumen beträgt meist $^1/_3$ des Zelldurchmessers. Die Faser ist immer parallel gestreift.

Iod und Schwefelsäure rufen eine grünliche Farbe hervor, Kupferoxydammoniak bewirkt starkes Aufquellen und partielle Lösung. Die Innenhaut bleibt als sackartig zusammengefalteter Schlauch zurück. Schwefelsaures Anilin färbt mehr oder minder gelb, Phloroglucin und Salzsäure röthlich. Salzsäure wirkt auf die ungeröstete Faser zersetzend und macht sie gebrechlich, Schwefelsäure färbt dieselbe grün, Kalilauge oder Natronlauge braun, Ammoniak die ungeröstete Faser erst grün, dann gelb, die geröstete schwach violett.

Jute. Die Bastfasern von *Corchorus capsularis* und *olitorius* haben einen schönen Glanz und eine Länge von 3,5 m in maximo. Ihre Farbe ist weiss, gelb bis braun. Die einzelnen Zellen haben eine nicht vollkommen regelmässige Contur, die Zellwand ist höchst eigenthümlich verdickt, so dass das Lumen rasch abwechselnd auf eine dunkle Linie reducirt und wieder sehr gross erscheint, die Länge der Zellen beträgt bis 4 mm, ihre maximale Breite 0,01—0,03 mm.

Nach Vorbehandlung mit verdünnter Chromsäure, der etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, nimmt die Jute eine blaue Farbe an. Iod und Schwefelsäure färbt sie dunkelgelb, Kupferoxydammoniak bewirkt

schwache Aufquellung. Schwefelsaures Anilin zeigt sehr starke Verholzung durch eine intensiv gelbe Färbung der Faser an, desgleichen eine sehr verdünnte Phloroglucinlösung durch Rothfärbung.

Weisse Jute enthält nur 6 % Wasser, die mit Wasserdampf gesättigte Faser enthält 24 % Wasser. Die Aschenmenge beträgt 0,9 — 1,74 %, sie ist krystallfrei.

Manillahanf. Die Blätter mehrerer *Musa*-Arten (*Musa textilis*, *paridisiaca* und *sapientium*), deren Stamm aus ineinander gerollten Blattscheiden gebildet wird, haben Fasern von 1 — 2 m Länge, die weiss oder gelblich sind. Die weissen Sorten zeigen einen seidenartigen Glanz. Die Zellfaser selbst ist cylindrisch und hat einen Durchmesser von 0,016 bis 0,027 mm. Das Lumen beträgt $^1/_4$ — $^1/_2$ des Durchmessers der Zelle. Die Zellwand ist regelmässig, die Enden laufen conisch aus. Spiralige Ringgefässe sind häufig, es sollen oft 20 Spiralen nebeneinander gefunden werden.

Kupferoxydammoniak bringt sie zur starken Aufquellung, doch nicht zur Lösung. Iod und Schwefelsäure färben sie goldgelb; Natronlauge, unter Quellung, schwachgelb.

Neuseeländischer Flachs. Die Faser aus den Blattgefässbündeln von *Phormium tenax*. Die Pflanze ist ursprünglich nur Neuholländisch gewesen, sie wurde aber in Neusüdwales, ferner in Britisch-Ostindien, auf Mauritius und in Natal acclimatisirt und liefert jetzt daselbst eine grössere Ausbeute an Faser als in ihrer Heimat. Die Faserbündel sind weiss, glänzend und oft Meter lang. Die Bastzellen sind 2,7 — 5,65 mm lang, ihr maximaler Durchmesser misst 0,008 — 0,0189, meist 0,0135 mm. Die Breite der Zellen nimmt sehr regelmässig von den beiden Enden nach der Mitte hin zu. Das Lumen der unveränderten Bastzellen, nur selten bis auf eine ihrer Dicke nach nicht weiter messbare Linie reducirt, beträgt meist $^1/_4$ — $^1/_2$ des ganzen Querdurchmessers der Zelle.

Schwefelsaures Anilin färbt die Faser schwach gelb, Phloroglucin und Salzsäure roth, woraus man auf schwache Verholzung schliessen kann. Kupferoxydammoniak bewirkt eine schwache Aufquellung, Iod und Schwefelsäure färbt sie intensiv gelb, Chlorwasser und darauf Ammoniak violett. Rauchende Salpetersäure färbt die unveränderte Bastzelle roth, nie aber die gebleichte oder auch nur geröstete Faser.

Zur Unterscheidung der Phormiumfaser von derjenigen des Flachses, Hanfes etc. soll man die Faser oder das Gewebe nach *Vitrebert* in Fuchsinlösung tauchen, die im Liter 1 decigrm Farbstoff enthält und einige Stunden kalt stehen lassen oder wenige Secunden auf 70 bis 80° erwärmen. Nach dem Auswaschen in Seifenwasser erscheinen alle Phormiumfasern stark gefärbt, diejenigen des Flachses, Hanfes etc. aber weiss oder naturfarben. Diese Probe soll empfindlicher sein als die Salpetersäureprobe. Bei gebleichter Faser oder gebleichtem Gewebe soll Ammoniak als Unterscheidungsmittel dienen können, indem das Phormium dadurch

seine ursprüngliche Farbe wieder annimmt, der Hanf aber nicht merklich verändert werden soll.

Ramié. Die Bastfaser von *Boehmeria tenacissima* (*Urtica tenacissima*), welche in Indien, China, Japan, auf den Sundainseln und Molukken cultivirt wird, wurde auch in Nordamerika acclimatisirt. Die Faser ist von lichter bis grünlicher und graubräunlicher Farbe. Die Zellen sind so ziemlich regelmässig gebaut, die Enden stumpf, das Lumen ist höchst unregelmässig, doch ist ein weites Lumen, welches oft 4/5 des Zelldurchmessers einnimmt, sehr häufig. Die Querdurchmesser betragen 0,016 bis 0,126 mm, ihre Länge bis 8 cm.

Iod und Schwefelsäure färbt sie roth bis himmelblau-, Kupferoxydammoniak treibt die Bastfaser enorm auf, schwefelsaures Anilin zeigt keine Verholzung, oder nur höchstens eine sehr schwache, an. Zur Nachweisung derselben eignet sich Phloroglucinlösung mit Salzsäure besser wie das Anilinsalz.

In den Handel kommt meist die cotonisirte Faser, deren Zellwände stark verletzt sind. Die lufttrockene cotonisirte Ramiéfaser führt 6,7 % Wasser, in einem mit Wasserdampf völlig gesättigten Raume aufbewahrt 18,5 %. Die wasserfreie Faser liefert 1,87 % Asche.

Urena. Die Bastfaser von *Urena sinuata* hat eine weisse oder gelbliche Farbe und einen schönen Glanz. Bei Zutritt von Feuchtigkeit dunkelt sie nach. Die Bastbündel haben eine Länge von 1,08—3,25 mm, meist 1,8 mm, ihre Form ist schwach gekrümmt, sie nehmen gegen die Enden zu stetig ab. Die Zellenden selbst sind stumpf oder abgerundet, ihre maximalen Durchmesser sind 0,009—0,024 mm, meist 0,015 mm gross. Das Lumen ist durch die verschiedene Dicke der Zellwände höchst unregelmässig; nicht selten verschwindet es gänzlich.

Iod und Schwefelsäure färbt die Faser gelb, Kupferoxydammoniak bringt sie zu einer starken Aufquellung. Schwefelsaures Anilin weist eine intensive Verholzung nach, desgleichen Phloroglucinlösung und Salzsäure.

Die lufttrockene Faser enthält 7—9 % Wasser, die mit Wasserdampf vollständig gesättigte 15—16 % Wasser. Ihr Aschengehalt beträgt 1,46 %.

II. Das Gewebe der Haare.

Die Rohfaser löst sich in concentrirter Natronlauge beim Kochen auf und zeigt mit Kupferoxydammoniak behandelt an ihrer Oberfläche Schuppen. Hieher gehören die animalischen Haare: Alpacahaare von Capra sp. Angoraziegenhaare von Capra aegagrus, Hasenhaare von Lepus timidus, Katzenhaare von Felis domestica, Pferdehaare von Equus caballus, Rinderhaare von Bos Taurus, Schafwolle von Ovis aries.

Angora-Ziegenhaare. Die Mohairwolle, von einer *Capra aegagrus*-Art gewonnen, hat eine weisse Farbe und zeichnet sich durch ihre grosse

Feinheit, ihren schönen, seidenartigen Glanz und ihre Glätte aus. Sie erreicht eine Länge von 16 cm und einen Querdurchmesser von 0,03 mm, derselbe beträgt meist 0,023 mm. Der Markstrahlenkanal erscheint öfters als Hohlraum, fast wie das Lumen einer Bastfaser, der gewöhnlich $^1/_4$ — $^1/_2$ des Querdurchmessers einnimmt. Die Schuppen sind durch ihre Feinheit und Länge blos bei sehr genauer Beobachtung zu sehen, sie sind regelmässig und je eine Schuppe umschliesst das ganze Haar; gegen das Ende verjüngt es sich unregelmässig, die äussersten Enden selbst sind entweder schwach aufgetrieben oder stumpf, meines Wissens nie spitzig.

Pferdehaare. Die Haare von *Equus caballus* erreichen eine Länge von 1 — 2 cm und eine Breite von 0,084 — 0,172 mm. Ihre Farbe ist weiss, gelb, braun oder schwarz und schwach glänzend. Die Enden sind unregelmässig, doch immer sich langsam verjüngend; die äussersten Spitzen selbst sind öfters gegabelt. Der Markstrahlenkanal beträgt an der Basis bis $^2/_3$ des Haardurchmessers, im weiteren Verlaufe wird er auf $^1/_3$ — $^1/_4$ desselben reducirt. Gegen das Ende zu kommen, fast regelmässig, Markzelleninseln vor.

Rinderhaare. Die Haare von *Bos Taurus* haben eine Länge von 1,5 — 5 cm und eine Breite von 0,084 — 0,179 mm. Ihre Farbe ist weiss, roth, braun oder schwarz, ihr Glanz matt. Die Enden sind unregelmässig, sehr stumpf oder getheilt. Der Markstrahlenkanal beträgt am Grunde bis $^1/_2$, gegen die Spitze bis $^1/_4$ des Durchmessers des Haares. Markzelleninseln sind häufig.

Schafwolle. Die Wolle von *Ovis aries* hat eine weisse oder gelbe Farbe, ihre Länge und Dicke variirt sehr, und zwar die Länge von 4 — 32 cm und die Breite von 0,0138 — 0,06 mm. Jedes Wollhaar ist gekräuselt, d. h. es bildet Plattbögen in Wellenform. Nach der Grösse, Länge und Feinheit der Haare einerseits und nach der Art der Kräuselung andererseits unterscheidet der Praktiker die einzelnen Wollsorten.

Die Form der Schuppen ist bei den einzelnen Arten verschieden, gewöhnlich sind sie jedoch unregelmässig. Markzelleninseln sind sehr häufig. Der Länge nach läuft das Wollhaar, wenn es von der ersten Schur ist, allmählich in eine feine, glatte Spitze aus, wobei die Schuppen beinahe vollkommen verschwinden; bei späteren Schuren sind die Haare ihrer ganzen Länge nach ziemlich gleichförmig gebaut.

Kupferoxydammoniak bewirkt eine schwache Aufquellung und ein Deutlicherwerden der Schuppen. Schwefelsäure und Salzsäure lösen sehr langsam die Wolle unter Rothfärbung. Alloxantin färbt sie dunkelroth, Rosanilin roth, Fuchsin ebenfalls roth, salpetersaures Silberoxyd violett bis braunschwarz, schwefelsaures Kupfer- oder Eisenoxyd schwarz, Salpetersäure löst sie unter Gelbfärbung sehr schwer auf.

III. Seidenarten.

Die Rohfaser löst sich in kalter, 10-procentiger Natronlauge nicht auf, hingegen vollkommen in concentrirter Schwefelsäure; sie hat weder Schuppen noch Lumen. In rohem Zustande besteht sie meist aus Doppelfäden; sie färbt sich mit Alloxantin dunkelroth, Fuchsin roth, und löst sich in Natron und Kalilauge nur schwer, in Schwefelsäure hingegen schnell auf. Zucker und Schwefelsäure färbt sie unter Auflösung rosenroth, Salzsäure unter Auflösung violett.

Man unterscheidet die einzelnen Sorten hauptsächlich durch den Vergleich ihrer Durchmesser.

Hieher gehören die Seiden: von Bombyx Cynthia, B. Faidherbii, B. mori, B. Mylitta, B. Selene, B. Yama-maï.

Seidenarten.

A. Der Durchmesser*) beträgt höchstens 0,034 mm.		
Der Durchmesser der feinen Seide beträgt meist **0,024**.	Der Durchmesser der feinen Seide beträgt meist weniger als 0,021.	
	Der Durchmesser der feinen Seide beträgt meist **0,014**.	Der Durchmesser der feinen Seide beträgt meist **0,018**.
Floretseide 0,020 — 0,034, meist 0,021. Feine Seide 0,014 — 0,030. Wattseide 0,012 — 0,021, meist 0,021. **Bombyx Faidherbii.**	Floretseide 0,010 — 0,027, meist 0,014. Feine Seide 0,010 — 0,017. Wattseide 0,007 — 0,024, meist 0,014. **Bombyx Cynthia.**	Floretseide 0,009 — 0,014, meist 0,010. Feine Seide 0,016 — 0,021. Wattseide 0,009 — 0,014, meist 0,010. **Bombyx mori.**

B. Der Durchmesser*) beträgt wenigstens 0,034 mm.		
Der Durchmesser der feinen Seide beträgt meist **0,027**.	Der Durchmesser der feinen Seide beträgt meist mehr als 0,027.	
	Der Durchmesser der Seide beträgt meist **0,034**.	Der Durchmesser der feinen Seide beträgt meist **0,052**.
Floretseide 0,010 — 0,041, meist 0,017. Feine Seide 0,017 — 0,045. Wattseide 0,017 — 0,034, meist 0,025. **Bombyx Yama-maï.**	Floretseide, feine Seide u. Wattseide 0,027 — 0,041, meist 0,034. **Bombyx Selene.**	Floretseide 0,014 — 0,070, meist 0,041. Feine Seide 0,017 — 0,075. Wattseide 0,024 — 0,051, meist 0,034. **Bombyx Mylitta.**

*) Der grösste auffindbare Durchmesser.

Seide von Bombyx Cynthia. Sie ist bräunlich, manchmal schraubenförmig um ihre Axe gedreht, ihre Leimschicht ist körnig und häufig auf langen Strecken nicht zu sehen. Durch Kupferoxydammoniak geht die Schichtung unter starker Aufquellung verloren. Maximaldurchmesser der feinen Seide meist 0,014 mm. Polarisationsfarben deutlich.

Seide von Bombyx Faidherbii. Die feine Seide ist gelblich, die Floretseide silberweiss und die Wattseide bräunlich. Der Faden ist glatt und, ausser bei der Floretseide, häufig um seine eigene Axe gedreht. Maximaldurchmesser der feinen Seide meist 0,024 mm. Polarisationsfarben deutlich.

Seide von Bombyx mori. Sie ist meist ohne jede Structur, nur sehr selten längsgestreift und zwar der Axe des Fadens parallel; mit verdünnter Chromsäure nimmt auch der structurlose Faden eine feinfaserige Streifung an. Maximaldurchmesser der feinen Seide meist 0,018 mm. Polarisationsfarben sehr deutlich.

Seide von Bombyx Mylitta. Sie hat einen dunkelgrauen Faden, dessen Leimschichte körnig und sehr dick ist. An der feinen und Wattseide sind oft breite, schiefe Streifen zu bemerken. Maximaldurchmesser der feinen Seide meist 0,052. Polarisationsfarben wenig deutlich.

Seide von Bombyx Selene. Sie hat meist eine dicke, körnige Leimschichte, öfters fehlt jedoch dieselbe gänzlich. Der Faden ist schwach gefärbt und häufig um die eigene Axe gedreht. Maximaldurchmesser der feinen Seide 0,034 mm. Polarisationsfarben sehr deutlich.

Seide von Bombyx Yama-maï. Sie hat einen meist platten, schwachgelben Faden. Ihre Floretseide ist von einer dicken, homogenen Leimschicht, die feine Seide von einer dünnen, nur stellenweise erhaltenen und die Wattseide von einer körnigen Leimschicht umkleidet. Maximaldurchmesser der feinen Seide 0,027 mm. Polarisationsfarben wenig deutlich.

IV. Shoddywolle.

Häufig ist gegenwärtig im Handel ein Product anzutreffen, die sogenannte Shoddywolle, welche aus einem Gemische von ungebrauchten Wollfasern mit mehr oder weniger bereits verarbeiteten Fasern besteht. Obgleich nicht nur Abfälle von wollenen Geweben zur Herstellung dieses Fabricates Verwendung finden, sondern auch gebrauchte Seiden-, Leinen- und Baumwollenfasern in äusserst wechselnden Mengen benützt werden, ist die Shoddy ihrem äussern Ansehen nach von neuer Wolle doch nur schwer zu unterscheiden. Da aber die Shoddy in Bezug auf Dauerhaftigkeit und Solidität bedeutend hinter der neuen Wolle zurücksteht, auf der andern Seite aber die Preisunterschiede der beiden Wollensorten zu Verfälschungen leicht Anlass geben können, ist es oft nothwendig, sich von der Qualität eines gewissen Fabricates zu überzeugen.

Auf chemischem Wege können wir höchstens Aufschluss erhalten über Anwesenheit von Wolle, Seide, Baumwolle oder Leinen, nicht aber ob alte Wolle neben neuer vorhanden ist, und wir sind zur Entdeckung dieser lediglich auf das Mikroskop angewiesen. (Welche der eben genannten Fasern in einer fraglichen Shoddy enthalten sind, kann durch frühere Andeutungen bestimmt werden.) Unter dem Mikroskope zeigen die meisten Shoddysorten verschiedenfarbige Wollfäden, was beweist, dass die Haare keiner gemeinschaftlichen Färbungsprocedur unterworfen waren, dass sie vielmehr die Farbe besitzen, welche sie in einem früher von ihnen gebildeten Gewebe erhalten haben.

Der Durchmesser giebt ebenfalls Anhaltspunkte zur Unterscheidung der beiden Wollsorten. Das Shoddyhaar ist nie so gleichförmig regelrecht gebaut, hat nie einen so constanten Durchmesser als die frische Wolle; es verengt sich in seinem Verlauf allmählich oder plötzlich, erweitert sich dann mit einer unförmigen Ausbuchtung, um sich wieder zu verdünnen. An manchen Stellen sind die Schuppen verloren gegangen, an andern ist das Haar gezerrt, wodurch an diesen Stellen der Durchmesser des Wollhaares häufig unter sein gewöhnliches Maass herabsinkt; eine Breite von 0,01 mm und darunter gehört nicht zu den Seltenheiten. Auch die Länge der Wolle bietet einen weiteren Anhaltepunkt zur Erkennung der Shoddy.

Die Shoddywolle wird ferner durch alkalische Laugen viel rascher angegriffen, quillt daher schneller auf als das noch unverletzte neue Wollhaar.

Soll Shoddywolle quantitativ untersucht werden, so kann man auf folgende Weise vorgehen. Man kocht mit concentrirter Natronlauge: Seide und Wolle lösen sich, Baumwoll- und Leinenfasern bleiben ungelöst, können somit gewaschen, getrocknet und gewogen werden.

Um Wolle neben Seide zu bestimmen, behandelt man mit concentrirter Schwefelsäure. Seide löst sich ziemlich rasch, die Wolle bleibt zurück. Man verdünnt stark, filtrirt durch ein Tuchfiltrum (dessen Fäden ziemlich grosse Intervalle haben), wäscht aus und wägt die Wolle.

Eine quantitative Prüfung durch das Mikroskop kann ungefähr in folgender Weise ausgeführt werden. Man macht mit grösstmöglicher Sorgfalt einige Präparate des zu untersuchenden Objects und achtet namentlich darauf, dass die einzelnen Gewebefasern möglichst parallel liegen. Man beobachtet bei 20 — 50facher Vergrösserung und notirt nun, wie viel von jeder Faserart auf allen Präparaten enthalten sind. In dieser Weise erhält man das ungefähre Mischungsverhältniss.

§ 177. **Das Papier** bietet mehrere Seiten zur chemischen Untersuchung.

1) Es kann sich darum handeln zu bestimmen, womit es geleimt sei. Iodtinctur giebt darauf blaue Flecken, wenn es mit Stärkekleister, »vegetabilischem Leim« bereitet worden. Einäschern und das Auffinden

von Thonerde in grösserer Menge in dem Rückstande deutet Harzalaunseife an. Wird das Papier mit Aether oder Alkohol extrahirt, denen einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, und wird darauf das Lösungsmittel verdampft, so bleibt das Harz zurück, erkennbar an seinen Eigenschaften. Nach dem vollständigen Verbrennen des Harzes und nach Abzug der restirenden Mineralbestandtheile erfährt man die in dem Papiere vorhandene Harzmenge. Wird das harzfreie Papier mit gleichen Volumen Alkohol und Wasser, dem wenig Salzsäure zugesetzt sind, $^1/_2$ bis 1 Stunde gekocht, bis Iodlösung das Papier nicht mehr bläut, so ergiebt sich aus dem Gewichtsverluste annähernd der Stärkegehalt des Papieres. Man kann auch die gelöste Stärke durch weiteres Kochen mit Säure in Zucker überführen und diesen bestimmen. (Siehe Zucker S. 783 u. 787.) Zerschneiden, Kochen mit destillirtem Wasser, Filtriren, Abdampfen des Filtrats und Versetzen mit Galläpfelaufguss giebt Aufschluss, ob das Papier mit thierischem Leim behandelt ist.

2) Die Färbung, die man dem Papiere giebt, kann Gegenstand der Untersuchung sein. Es muss hinsichtlich dieser Fragen auf Capitel XVIII. verwiesen werden. Als bläuende Mittel, die am häufigsten vorkommen, dienen: Berlinerblau (wird in alkalischen Lösungen beim Erhitzen entfärbt), Ultramarin (durch Säuren entfärbt), Smalte (sowohl Säuren als Alkalien widerstehend, in der Asche als blaue schmelzbare Masse bleibend) und Indigo (durch Chlor und Salpetersäure zerstörbar).

3) Es werden dem Papier oft pulverige mineralische Körper, Kaolin, Gyps, Schwerspath etc. heigemengt oder auf dasselbe aufgetragen. Diese bleiben in der Asche zurück und können nach Angabe des Cap. III. näher untersucht werden.

4) Die Natur der Faser, woraus es gemacht ist, kann am besten unter dem Mikroskope durch Aufweichen eines kleinen Stückchens Papier erkannt werden. Die Faser ist immer zerschnitten und oft stark angegriffen; bei einiger Uebung lässt sich dennoch erkennen, ob Baumwolle oder Leinwand oder (was das gewöhnlichste ist) beide zusammen zur Darstellung des Papiers gedient haben. Ebenso lässt sich Holz oder Stroh nachweisen.

Zur Prüfung des Papiers auf Holzzeug können auch folgende Reactionen benutzt werden. Betupft man ein Papier mit einem Anilinsalze, oder auch nur einfach mit Salpetersäure, so färben sich die Holztheile schwefel- bis dunkelgelb; ein Naphtylaminsalz giebt eine intensivere, orange Färbung. Ein sehr empfindliches Reagens auf Holzsubstanz ist nach *Wiesener* das Phloroglucin, welches im Pflanzenreiche häufig vorkommt, und durch Spaltung des im Gelbholze (*Macluria tinctoria*) vorkommenden Maclurins entsteht, wenn letzteres mit Kali geschmolzen wird. Wird ein Tropfen einer halbprocentigen Phloroglucinlösung auf einen Fichtenspahn gebracht und darauf die Stelle mit Salzsäure befeuchtet, so wird dieselbe lebhaft rothviolett gefärbt. Auf gleiche Weise lassen sich die kleinsten

Spuren von Holzsubstanz in vegetabilischen Geweben nachweisen, und ebenso werden alle Holzschleifstoffpapiere durch Phloroglucin intensiv roth gefärbt. Diese Reactionen müssen allerdings mit Vorsicht angewandt werden, weil diejenige Substanz, welche sich mit Salpetersäure oder mit den genannten Salzen gelb, oder mit Phloroglucin roth färbt, durch völlige Reindarstellung der Holzfaser (z. B. durch sorgfältiges Auskochen mit Natronhydrat und nachheriges Bleichen) zerstört wird, dann aber auch ist diese Substanz im Pflanzenreiche ziemlich stark verbreitet; sie kommt z. B. in kleinen Mengen auch im Hanf, in der Jute, vor; es geben daher Papiere aus letzteren Materialien bereitet ebenfalls die erwähnte Reaction. Fuchsin färbt Holzstoff roth, Papier aus Leinen etc. wird nicht gefärbt. Nach dem Gesagten bleibt somit als sicheres Hülfsmittel zur Unterscheidung dieser Stoffe einzig das Mikroskop.

5) Geringere Papiere werden zuweilen aus alten Tapeten, Buntpapieren, Druckpapieren durch Einmengen derselben in den Papierteig bereitet. In solchen Fällen finden sich die färbenden Substanzen in dem Papier. Man hat z. B. Arsen erkannt; Kupfer, Blei u. s. w. sollen gar nicht selten sein. Ersteres lässt sich durch Kochen zerschnittenen Papieres mit Salzsäure und Anwendung des *Marsh*'schen Apparates, letztere in der Asche nach den in Cap. III. angegebenen Methoden nachweisen.

XXXV. Capitel.

Gerbematerialien.

---

§ 178. Sowohl für unsere einheimischen, täglich im Preise steigenden, als für die fremdländischen, mehr und mehr in der Industrie Eingang findenden Gerbematerialien, der gewöhnlichen und sogenannten chinesischen Galläpfel, der Bablah, Dividivi, Myrobalanen, Valonien, Knoppern, Catechu und anderer, ist es wünschenswerth, ein Prüfungsmittel zu haben, das den Gehalt an dem wirksamen Bestandtheile, der Gerbsäure, möglichst annähernd anzeigt.

Die in Wasser leichtlösliche Gerbsäure wird aus ihrer Lösung durch verschiedene Mittel ziemlich vollständig niedergeschlagen, so von Schwefelsäure, mehreren Salzen und Leimlösung. Es haben zwei Chemiker, die sich mit der Frage der technischen Gerbsäurebestimmung beschäftigt haben, sich für Gallertlösung entschieden, nämlich *Meunier* und *Warington*. Letzterer hatte seinem Vorschlage die Gestalt der Titriranalyse ge-

geben, allein später fand *G. Müller*, dass eine genaue quantitative Ermittelung des Gerbsäuregehaltes auf diesem Wege nicht möglich sei, da der Niederschlag sich nie scharf abscheide und die Lösung gewöhnlich trübe bleibe. Diesem Uebel wusste derselbe abzuhelfen durch Zusatz von wenig Alaunlösung zur Leimlösung, und es ist sein Verfahren von bewährten Chemikern als sehr empfehlenswerth erkannt worden.

Die Leimlösung bereitet er sich aus 60 Gran (1 Gran = 87 mg) guten, in Wasser vollständig löslichen Tischlerleims mit 8 Loth (= 1690 Gran = 170,5 Grm.) destillirtem Wasser, durch Erwärmen auf dem Wasserbade und Hinzufügen von 15 Gran Alaun in Pulverform. Nachdem Alles gelöst ist, wird die Flüssigkeit in verschlossenen Flaschen an einem dunklen Orte aufbewahrt.

Zur Ausführung eines Versuches wurden 50—100 Gran der Gerbesubstanz (4,5—9 Grm.) mit destillirtem Wasser, so dass sie gut bedeckt ist, übergossen und in einer Porzellanschale gekocht, dies 3—4mal wiederholt, und die Flüssigkeit sammt dem Rückstande in ein Becherglas gebracht und erkalten gelassen. In die erkaltete Flüssigkeit tröpfelt man die Leimlösung. Sobald die Reaction gegen ihr Ende geht, muss man sehr sorgfältig mit dem Zugiessen der Leimlösung verfahren, immer gut umrühren, dass der Niederschlag sich balle, wozu der feste Holzrückstand, den man in dem Extracte liess, beiträgt, und zuletzt zwei Uhrgläser mit klarer Lösung füllen, in deren eines man noch einen Tropfen Leimlösung bringt, während man in das andere ein wenig Gerbsäure tropfen lässt, um zu erkennen, ob genug oder zu viel Leimlösung zugegeben wurde.

Man kann nun den Gehalt der zu untersuchenden Substanzen auf denjenigen eines Gerbemateriales zurückführen, das man als Normalsubstanz annimmt. Man bestimmt z. B. den Verbrauch der Leimlösung für sehr gute schwarze Galläpfel, und setzt diesen als 100, so dass man durch eine Proportion erfährt, wie viel Procent von dem Gehalte der Galläpfel dem fraglichen Materiale zukommen.

Müller hat auch die absolute Menge des reinen Gerbstoffes in dieser Weise untersucht. Er fand, dass für 5 Gewichtstheile Gerbsäure 155 Gewichtstheile der alaunhaltigen Leimlösung erfordert wurden. Er bestimmte diese letztere durch Abwägen einer Portion derselben vor und wieder nach deren Verbrauch bei der Analyse.

Diese Form des Ausdruckes der Resultate der Analyse möchte indessen einer Revision bedürfen; auch dürfte die andere, die eine Vergleichung der Werthe verschiedener Materialien zulässt, für die Praxis vollkommen ausreichen.

Fr. Schulze versetzt sowohl die Leimlösung als auch die Gerbsäurelösung mit so viel Salmiak, als sie aufzulösen vermögen. Man bewirkt hierdurch, dass selbst bei grosser Verdünnung ein Niederschlag entsteht, sobald die Flüssigkeiten gemischt werden, und dass sich der Niederschlag

besser ballt und klarer absetzt. Das Absetzen wird auch beschleunigt, wenn man der Gerbsäurelösung etwas Sand oder Glaspulver zugiebt.

Da in den Gerbematerialien noch andere Stoffe vorhanden sind, welche die Genauigkeit der Resultate beeinträchtigen (so finden sich z. B. in der Eichenrinde Proteïnstoffe, welche bei den Fällungsanalysen ähnlich der Gerbsäure wirken), ist es zweckmässig, nicht nur bei der genannten Methode, sondern auch bei den meisten der folgenden die Extracte nach Angaben *Löwe*'s herzustellen. Die folgenden Daten beziehen sich speciell auf Eichenrinde, können aber auch bei anderen Materialien angewendet werden.

Man erschöpft die Rinde mit kochendem Wasser, dampft die Filtrate unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure zur Trockne ab, extrahirt den Rückstand mit starkem Weingeiste (Pectinstoffe bleiben ungelöst), verdampft das Filtrat abermals im Wasserbade, nimmt den Rückstand mit destillirtem Wasser auf und bestimmt in der Lösung den Gerbstoff.

§ 179. Genauere Resultate soll nach *H. Fleck* das folgende Verfahren liefern. Es beruht darauf, dass sowohl Gerbsäure als Gallussäure aus ihren Lösungen durch neutrales essigsaures Kupferoxyd vollständig gefällt werden; dass ferner das gallussaure Kupferoxyd in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak gelöst wird, während gerbsaures Kupferoxyd ungelöst zurückbleibt. Man kann also vermittelst dieser Probe sowohl die Gerbsäure als die Gallussäure bestimmen. Man bewerkstelligt dies durch Bestimmen des Kupferoxyds und zwar in folgender Weise. Die essigsaure Lösung des Kupferoxydes ist titrirt. Dargestellt wird sie durch Lösen und Umkrystallisiren krystallisirten Grünspans und Auflösen der unvollständig getrockneten Krystalle in der 25 fachen Menge destillirten Wassers. Man kocht etwa 1 Grm. des Gerbemateriales mit 50 Grm. Wasser, filtrirt und wäscht das Filtrum mit kochendem Wasser aus und setzt Wasser zu bis das Filtrat sammt Waschwasser 100 C.C. messen. Davon werden 25 C.C. zur Prüfung genommen, indem man sie mit 10 C.C. der Lösung essigsauren Kupferoxydes versetzt, damit kocht, filtrirt und den Niederschlag auswäscht. Das Filtrat dient zur Bestimmung des nicht in den Niederschlag eingegangenen Kupferoxydes. Durch Abzug dieser Menge von dem Gesammtgehalte der titrirten Kupferlösung erfährt man die Menge, welche im Niederschlage enthalten ist. Wie die Bestimmung des Kupfers vorgenommen wird, soll unten besprochen werden. Auf diese Weise hätte man das Kupfer in den vereinigten Niederschlägen der Gerbsäure und Gallussäure bestimmt.

Jedes einzelne wird in folgender Weise bestimmt. Andere 25 C.C. der Gerbstofflösung werden ebenfalls mit 10 C.C. Kupferlösung versetzt, gleichzeitig aber kohlensaures Ammonium im Ueberschusse zugefügt, gekocht und filtrirt. Das Filtrat enthält also das unzerlegte essigsaure Kupferoxyd und das gallussaure Kupferoxyd. Durch Abzug des darin gefundenen Kupferoxydgehaltes von dem Gehalte der titrirten Kupfer-

lösung erfährt man die Menge des an Gerbsäure getretenen Metalloxydes. Durch Abzug des im vorangegangenen Versuche bestimmten Kupferoxydes von demjenigen, das jetzt erhalten wurde, erhält man die an Gallussäure gebundene Menge. Den ersten Versuch kann man ganz unterlassen, wenn man nur die Gerbsäure bestimmen will.

Nach *Eder* ist die Trennung des gerbsauren und gallussauren Kupferoxydes durch kohlensaures Ammonium nicht genau, indem auch das gerbsaure Kupferoxyd in dem kohlensauren Ammonium in erheblicher Menge löslich ist, wodurch der Gehalt an Gallussäure entsprechend zu hoch gefunden werden muss. *Hayer* sucht den Fehler dadurch auszugleichen, dass er den gefundenen Gallussäuregehalt um $^1/_{10}$ vermindert, ein Verfahren jedoch, welches keine Garantien für den wirklichen Gehalt bietet.

Die Bestimmung des Kupfers geschieht durch Titriranalyse. Man versetzt dieselbe mit überschüssigem kohlensaurem Ammonium, setzt zwei Tropfen Blutlaugensalzlösung zu und tröpfelt aus einer Bürette eine titrirte Lösung von Cyankalium (das frei sein muss von Cyaneisenkalium) ein, bis die anfangs lasurblaue, dann rothgewordene Kupferlösung ganz farblos erscheint.

Das Titriren der Cyankaliumlösung kann mit Kupferlösung von bekanntem Gehalte vorgenommen werden. Man löst 1 Grm. reines (galvanisch präcipitirtes) Kupfer in Salpetersalzsäure und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter, so dass jeder C.C. Flüssigkeit 1 mg Kupfer enthält. Von dieser Flüssigkeit misst man etwa 10 C.C. genau ab, versetzt mit kohlensaurem Ammonium im Ueberschusse, dann mit zwei Tropfen Blutlaugensalzlösung und tröpfelt aus der Bürette Cyankaliumlösung zu, bis die Flüssigkeit farblos ist. So erfahrt man, wie viel C.C. der Cyankaliumlösung für 10 mg = 1 Centigrm. Kupfer gebraucht werden, und hat das Mittel in Händen, den Gehalt jeder Kupferlösung zu bestimmen. Die essigsaure Kupferlösung kann man nun durch Verdünnen (oder durch Verdünnen der Cyankaliumlösung) zu der Cyankaliumlösung in ein einfaches Verhältniss bringen und beide unter zuweilen wiederholter Bestimmung des Titre aufbewahren. (Diese Methode der Kupferbestimmung, deren Schärfe bestritten wird, kann auch durch eine andere, s. Cap. XI, S. 348 ersetzt werden.)

Aus dem gefundenen Kupfergehalte lässt sich der Tanningehalt (abgesehen von den verschiedenen nur ungenau gekannten Modificationen der Gerbsäuren) auf Grundlage folgender Wahrnehmungen berechnen.

Fleck fand, dass einem Grm. reinen Tannins 0,568 Grm. Kupfer oder je 0,00568 Kupfer = 1% Tannin entsprechen, wenn 1 Grm. Gerbesubstanz zur Untersuchung genommen wurde; dass ferner 0,875 Grm. Kupfer einem Grm. Gallussäure, oder, wenn 1 Grm. Gerbematerial in Untersuchung genommen worden, 0,00875 Grm. Kupfer 1% Gallussäure correspondiren.

Man kann auch, wie früher bei der Gerbstoffbestimmung des Thees

(Cap. XXXIII, S. 840) angegeben ist, das gefällte gerbsaure Kupfer filtriren, trocknen, verbrennen und im Rückstande das Kupfer nach der Reduction als solches bestimmen, oder dasselbe in Kupferoxyd oder Halbschwefelkupfer überführen und daraus den Gerbstoffgehalt berechnen. Für reines Tannin fand *Eder*, dass 1 Grm. Halbschwefelkupfer oder Kupferoxyd im Durchschnitte 1,306 Grm. Tannin entspricht. *Wolf* giebt den Coëfficienten zu 1,304, also mit *Eder* fast gleich an. Nach den vorstehenden Zahlen von *Fleck* würde 1 Grm. Kupferoxyd = 1,406 Grm. Tannin entsprechen. (Siehe auch die Methode von *Allen* Cap. XXXIII, S. 840.)

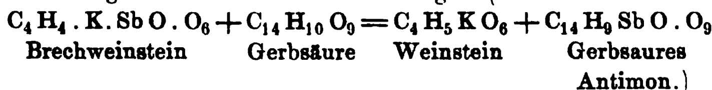
Handtke bedient sich als Fällungsmittel der essigsauren Eisenoxydlösung, welche mit überschüssiger Essigsäure und einer Lösung von essigsaurem Natron versetzt worden; z. B. 16 Grm. einer möglichst concentrirten Lösung essigsauren Eisenoxydes mit ihrem halben Gewichte Essigsäure und dem ihr gleichen Gewichte krystallisirten essigsauren Natrons versetzt und auf 1 Liter Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Der Titre dieser mit Wasser verdünnten Lösung wird durch eine klare Lösung reiner Gerbsäure von bekanntem Gehalte bestimmt. Zu dem Ende wird die gewöhnliche Gerbsäure in wasserhaltigem Aether gelöst, die untere Schichte der Lösung mit Wasser verdünnt filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft und bei 100° C. vollständig getrocknet. Dieses Präparat liefert eine klare Lösung. Man wägt 0,5 Grm. davon ab, löst in 100 C.C. destillirtem Wasser, und bringt von dieser Lösung 5 C. C. in ein Glas auf weisser Unterlage, lässt sodann langsam von der Eisensalzlösung zufiessen, bis ein compacter Niederschlag erfolgt und die Lösung wieder klar und fast farblos ist. Man wiederholt den Versuch und notirt den Titre der Lösung auf der Flasche selber. Die Eisenlösung hält sich vermöge der überschüssigen Essigsäure lange Zeit ganz unverändert, und sie hat die Eigenschaft, dass sie, wenn in hinreichendem Maasse zugesetzt, einen gut ausgeschiedenen Niederschlag, in der Gerbsäurelösung hervorbringt.

Will man gerbsäurehaltige Substanzen untersuchen, so wägt man je nach ihrem Gehalte 1—3 Grm. davon ab, kocht mit Wasser und filtrirt; verdünnt auf 150 C.C. und nimmt von dieser Flüssigkeit einen aliquoten Theil zu dem Versuche. Lösungen, die Gallussäure neben Gerbsäure enthalten, geben zwar ebenfalls die Abscheidung des Niederschlages zu erkennen, jedoch weniger leicht.

§ 180. Titrirte Brechweinsteinlösung ist von *Gerland* zur Fällungsanalyse für Gerbsäurebestimmungen vorgeschlagen worden. Nur wenn dieselbe mit Salmiaklösung vermischt worden, liefert sie einen wohlausgeschiedenen Niederschlag. Andere Bestandtheile, die in Aufgüssen der gewöhnlichen Gerbematerialien vorkommen, erzeugen keine Niederschläge mit Brechweinsteinlösung.

Eine Lösung, die im Liter 2,529 Grm. bei 100° C. getrockneten

Brechweinsteins enthält, ist gerade so stark, dass 1 C.C. derselben 0,005 Grm. gelöster Gerbsäure niederschlägt. (Nach dem Schema



$$C_4H_4 . K . SbO . O_6 + C_{14}H_{10}O_9 = C_4H_5KO_6 + C_{14}H_9SbO . O_9$$

Brechweinstein Gerbsäure Weinstein Gerbsaures Antimon.)

Es wird von einer abgewogenen Menge des Gerbemateriales ein Auszug gemacht, ein aliquoter Theil desselben zum Versuche genommen und so lange von der titrirten Brechweinsteinlösung zugesetzt, bis weiterer Zusatz keinen Niederschlag mehr erzeugt.

§ 181. Nach *Hammer* kann das Tannin nach folgendem Verfahren bestimmt werden. Der wässerige Auszug eines zu untersuchenden Gerbemateriales wird bis zu einem bestimmten Volumen eingedampft und das spec. Gewicht desselben bestimmt. Hierauf entfernt man den Gerbstoff aus der Flüssigkeit durch getrocknete und geraspelte thierische Haut (auf

Tabelle über den Gehalt einer wässerigen Galläpfelsäurelösung bei 75⁰ C.

Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.
20,00	1,0824	13,25	1,0541	6,50	1,0263
19,75	1,0814	13,00	1,0530	6,25	1,0252
19,50	1,0803	12,75	1,0520	6,00	1,0242
19,25	1,0792	12,50	1,0510	5,75	1,0232
19,00	1,0782	12,25	1,0499	5,50	1,0222
18,75	1,0772	12,00	1,0489	5,25	1,0211
18,50	1,0761	11,75	1,0479	5,00	1,0201
18,25	1,0751	11,50	1,0468	4,75	1,0191
18,00	1,0740	11,25	1,0458	4,50	1,0181
17,75	1,0730	11,00	1,0447	4,25	1,0171
17,50	1,0719	10,75	1,0437	4,00	1,0160
17,25	1,0709	10,50	1,0427	3,75	1,0150
17,00	1,0698	10,25	1,0416	3,50	1,0140
16,75	1,0688	10,00	1,0406	3,25	1,0130
16,50	1,0677	9,75	1,0396	3,00	1,0120
16,25	1,0666	9,50	1,0386	2,75	1,0110
16,00	1,0656	9,25	1,0375	2,50	1,0100
15,75	1,0646	9,00	1,0365	2,25	1,0090
15,50	1,0635	8,75	1,0355	2,00	1,0080
15,25	1,0625	8,50	1,0345	1,75	1,0070
15,00	1,0614	8,25	1,0334	1,50	1,0060
14,75	1,0604	8,00	1,0324	1,25	1,0050
14,50	1,0593	7,75	1,0314	1,00	1,0040
14,25	1,0583	7,50	1,0304	0,75	1,0030
14,00	1,0572	7,25	1,0293	0,50	1,0020
13,75	1,0562	7,00	1,0283	0,25	1,0010
13,50	1,0551	6,75	1,0273		

1 Gerbstoff 4 — 5 Haut) bringt die filtrirte Flüssigkeit auf das ursprüngliche Volumen durch Wasserzusatz und bestimmt bei gleicher Temperatur ihr spec. Gewicht. Wogen 100 Grm. der Flüssigkeit vor dem Zusatze der Haut 1,0723, nach dem Zusatze derselben 1,0255, so enthalten sie

(1,0723 — 1,0255 = 1,0468) 11,5 % Gerbsäure, wie aus der vorstehenden Tabelle leicht zu ersehen ist. Bei Gegenwart von Pectinstoffen fallen die Resultate zu hoch aus, weil diese Stoffe ebenfalls auf die Haut niedergeschlagen werden. Man versetzt daher den wässerigen Auszug mit Weingeist, filtrirt durch lockere Baumwolle und dampft nach Zusatz von Wasser so weit ein, bis aller Weingeist verdunstet ist. Mit dieser Flüssigkeit wird hierauf die weitere Operation ausgeführt.

§ 182. Ein von *Löwenthal* angegebenes Verfahren beruht auf der Oxydation der Gerbsäure durch eine Lösung von übermangansaurem Kali oder von Chlorkalk bei Anwendung einer grösseren Menge Indigocarminlösung. Zur Ausführung der Methode sind erforderlich:

eine Auflösung von reiner bei 100° C. getrockneter Gerbsäure, welche 0,001 Grm. im C. C. enthält;

eine ziemlich verdünnte Auflösung von reinstem Indigocarmin in Wasser (ca. 30 Grm. teigiger Indigocarmin auf 1 Liter Wasser):

eine verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali, welche in 3000 Grm. 4 Grm. krystallisirtes Salz enthält, oder eine klare Chlorkalkauflösung.

Man bestimmt nun zunächst die gegenseitigen Wirkungswerthe der Lösungen und bringt zu diesem Zwecke 20 C. C. der Indigolösung, 1000 C.C. Wasser und 10 C.C. Salzsäure (für Chlorkalk) oder verdünnte Schwefelsäure (für Kaliumpermanganat) in ein Becherglas, welches auf eine weisse Unterlage gestellt wird. Man setzt nun so lange von der Oxydationsflüssigkeit — bei stetem Umrühren — hinzu, bis eine hellgelbe Farbe eingetreten ist.

Der Versuch wird in ganz gleicher Weise wiederholt, indem man vor Hinzugeben der Oxydationsflüssigkeit noch 20 C.C. Gerbsäurelösung beimischt. Zieht man die beim ersten Versuche erhaltene Anzahl C. C. von der Anzahl, welche bei der jetzigen Probe gebraucht wurden, ab, so deutet uns die Differenz diejenige Menge an, welche von den 20 C. C. Gerbsäurelösung (= 0,020 Grm. Gerbsäure) in Anspruch genommen wurden.

Die Concentrationsverhältnisse der Flüssigkeiten sind so zu wählen, dass die Indigolösung mit der Chlorkalk- oder Chamäleonlösung gleichwerthig ist, ferner sollen 10 C.C. Oxydationsflüssigkeit 20 C.C. der nach obiger Vorschrift bereiteten Gerbsäurelösung oxydiren. Nach *Kathreiner* soll die bei der Titrirung gebrauchte Indigomenge mindestens die 1,5-fache Chamäleonmenge von derjenigen bedürfen, welche zur Oxydation der zu bestimmenden oxydabelen Substanz nöthig ist.

Um nun Gerbematerialen zu untersuchen, wägt man eine bestimmte Menge der vorliegenden Probe ab,

z. B. von Sumach 5 Grm.,
Eichenrinde 20 Grm.,
Catechu 2 Grm. etc.,

erschöpft die abgewogenen Quantitäten mit Wasser und verdünnt auf 1 Liter.

Zur Ausführung des Versuches werden nun z. B. 30 C.C. der präparirten Lösung in ein Becherglas gebracht und hierzu 1000 C.C. Wasser, 10 C.C. Säure und 20 C.C. Indigolösung. Hierauf lässt man Oxydationsflüssigkeit zufliessen, bis die oben angedeutete Endreaction eingetreten ist.

Beispiel. Es soll entsprechen: 100 C.C. Chamäleonlösung = 0,2 Grm. Gerbsäure; 20 C.C. Indigolösung werden durch 21 C.C. Chamäleonlösung entfärbt.

Man habe 20 Grm. Eichenrinde ausgekocht und die Auskochung auf 1 Liter verdünnt. 30 C.C. dieser Lösung sammt 20 C.C. der Indigolösung verbrauchen 41 C.C. Chamäleon. Da nun die 20 C.C. Indigolösung 21 C.C. Chamäleon in Anspruch nehmen, so wurden die restirenden 20 C.C. (41 — 21) Chamäleonlösung von der Gerbsäure verbraucht.

100 C.C. Chamäleonlösung entspreche nun = 0,2 Grm. Gerbsäure.
20 C.C. Chamäleonlösung entspreche nun = 0,04 - Gerbsäure.
In 30 C.C. der Eichenrindenabkochung sind
also enthalten = 0,04 - Gerbsäure.

In 1000 C.C., also $= \frac{0,04 \times 1000}{30} =$ 1,3333 Grm. Gerbsäure.

Also enthalten 20 Grm. Eichenrinde = 1,3333 Grm. Gerbsäure.
Also enthalten 100 - Eichenrinde = 6,6665 - Gerbsäure.
= 6,6 ... % Gerbsäure.

Neubauer hat diese Methode etwas modificirt, namentlich will er die Resultate vom reducirenden Einflusse der Pectinsäure (deren Gegenwart *Löwe* in dem Eichenrindenauszuge nachgewiesen hat) unabhängig machen. Zu dem Zwecke entfernt er die Gerbsäure mit reiner Thierkohle (Pectinsäure soll davon nicht aufgenommen werden). Man wird daher den Gerbsäuregehalt finden, wenn man einen Theil des Auszugs direct titrirt, einen anderen zuerst mit Thierkohle behandelt und dann titrirt; die Differenz der beiden Resultate wird den Gerbsäuregehalt angeben. Nicht anwendbar ist diese Methode für Gerbematerialien, die Gallussäure enthalten, da letztere durch Kohle der Lösung entzogen und ebenfalls durch Chamäleon oxydirt wird.

Löwenthal hat seine Methode in neuerer Zeit wesentlich verbessert, so dass sie in dieser verbesserten Form sich zur Gerbstoffbestimmung der Gerbematerialien ganz vorzüglich eignet und für die Praxis hinreichende Genauigkeit bietet. Für die letztere ist es wichtig, vergleichende Versuche machen zu können, und betont *Löwenthal* ausdrücklich, dass er seine Methode vornemlich gebraucht, um gleichartige Gerbematerialien mit einander auf ihren Gerbstoffgehalt zu prüfen und zu vergleichen.

So vergleicht er Sumach mit Sumach, Galläpfel mit Galläpfel, niemals aber Sumach mit Galläpfel oder Eichenrinde.

Nach dem neuen Verfahren wird der gerbstoffhaltige, wässerige Auszug zuerst unter Zusatz von Indigolösung titrirt und damit der Chamäleonwerth für Gerbstoff und die anderen oxydirbaren Substanzen erhalten. Alsdann wird in einem anderen Theile des gerbstoffhaltigen Auszuges der Gerbstoff nach der Methode von *Hammer* mit Hautpulver oder mit Leim ausgefällt, filtrirt und im Filtrate auf gleiche Weise die oxydabelen Substanzen mit der Chamäleonlösung bestimmt. Die Differenz der beiden gebrauchten Chamäleonmengen ergiebt den Chamäleonverbrauch für den Gerbstoff. Zur Vergleichung zweier Gerbstoffmaterialien derselben Sorte drückt *Löwenthal*, ganz zweckmässig und für die Praxis genügend, den Chamäleonverbrauch für den durch Leim fällbaren Gerbstoff und für die durch Leim nicht fällbaren Substanzen in Procenten aus. Zur Ausführung des Verfahrens werden 75 Grm. Leim in kaltem Wasser gut eingeweicht, der Ueberschuss des Wassers abgegossen, der gequellte Leim im Wasserbade geschmolzen, unter Zusatz von Kochsalz bis zur Sättigung und nun die Leimlösung mit gesättigter Kochsalzlösung auf 3 Liter verdünnt.

Von der zu titrirenden Gerbstofflösung wird so viel genommen, dass man zur Bestimmung 0,06 bis 0,08 Grm. Chamäleon gebraucht. Für Sumach werden 10 Grm., für Eichenlohe 25 Grm. ausgekocht und das Filtrat auf 2 Liter gebracht. 100 C.C. der Abkochung, entsprechend 0,5 Grm. Sumach oder 1,25 Grm. Eichenlohe, werden mit 100 C.C. der kochsalzhaltigen Leimlösung versetzt, gut durchgerührt und 50 C.C. Wasser zugegeben, welches 5 C.C. reine Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht oder 2 bis 2,5 Grm. Schwefelsäure enthält. Das Ganze bleibt mehrere Stunden stehen und wird dann filtrirt, wobei das Filtrat vollständig klar sein muss. 50 C.C. des Filtrates, welche 20 C.C. Leimlösung enthalten, werden jedesmal mit der Chamäleonlösung von obiger Concentration titrirt. Nach dem Titriren wird der Verbrauch an Chamäleon von der zuerst erhaltenen Menge Chamäleon subtrahirt, und somit der Chamäleonwerth für den Gerbstoff erhalten.

Nach *Löwenthal* gebrauchen 20 C.C. der angegebenen Leimlösung für sich 0,4 C.C. der Chamäleonlösung; man darf aber wohl diesen geringen Mehrverbrauch vernachlässigen, weil höchstwahrscheinlich der reducirende Leimkörper wenigstens zum Theil von dem Niederschlage zurückgehalten wird und bei allen Bestimmungen derselbe ist. Bei Anwendung von Hautpulver ist die Differenz oder der Mehrverbrauch an Chamäleon viel geringer und kann ganz vernachlässigt werden. Uebrigens kann die Leimlösung scheinbar bis fast zu $^4/_5$ durch gesättigte Kochsalzlösung ersetzt werden, wodurch der Fehler entsprechend verringert wird.

Der besseren Haltbarkeit wegen ist es zweckmässig, den Abkochungen der Gerbstoffmaterialien, welche sich besonders im Sommer sehr schnell verändern, einige Tropfen Eisessig oder reine Phosphorsäure zu-

zusetzen, wodurch dieselben sich längere Zeit unverändert erhalten. Salicylsäure würde sich vielleicht noch besser eignen.

Die gegen die ältere Methode gemachten verschiedenen Einwürfe, namentlich der, dass nicht allein Gerbsäure, sondern auch andere Substanzen auf das Chamäleon einwirken, wodurch die Resultate immer zu hoch ausfallen, fallen bei dem neuen verbesserten Verfahren fort. Vor den Fällungsanalysen hat sie namentlich den Vortheil, dass die Endreaction mit viel grösserer Schärfe zu beobachten ist; aus diesem Grunde ist sie jenen in manchen Fällen vorzuziehen, besonders wenn es sich, wie besonders hervorgehoben, um vergleichende Untersuchung gleichartiger Materialien handelt. Es ist in Bezug auf Anwendung der Methode noch besonders darauf aufmerksam zu machen, dass die Concentrationsverhältnisse der Flüssigkeiten nach obigen Angaben gewählt werden, dass die Verdünnung beim Titriren ebenfalls nothwendig ist, weil unter anderen Bedingungen die Oxydation nicht in derselben Weise verläuft.

§ 183. *R. Wagner* fällt den Gerbstoff mit einer titrirten Cinchoninsulfatlösung. Als Indicator dient Anilinroth, welches mit dem Cinchonintannat niederfällt, nach der Fällung aber die Flüssigkeit roth färbt und damit das Ende der Reaction angiebt. Die Lösung wird bereitet, indem man 4,523 Grm. neutrales, schwefelsaures Cinchonin in Wasser löst, die Lösung mit essigsaurem Rosanilin (0,08 — 0,1 Grm.) versetzt und auf 1000 C.C. verdünnt. 1 C.C. der Lösung entspricht = 0,01 Grm. Gerbsäure. Zweckmässig wird die Lösung mit etwa 0,5 Grm. Schwefelsäure angesäuert, da hierdurch die Unlöslichkeit des Niederschlages erhöht und dessen Absitzen befördert wird. Man extrahirt 10 Grm. der zu untersuchenden Substanz mit kochendem, destillirtem Wasser und verdünnt den filtrirten Auszug auf 500 C.C. Zu 50 C.C. der Lösung setzt man nun unter Umrühren so lange von der Cinchoninlösung, bis jene anfängt, die Farbe des essigsauren Rosanilins beizubehalten. Je 1 C.C. der verbrauchten Cinchoninlösung entspricht = 1 % Gerbsäure.

Auch diese Methode hat ihre Nachtheile. Bei gefärbten Gerbsäurelösungen (wie solche von Catechu, Castanienextract etc. geliefert werden) ist das Auftreten der rothen Färbung selten mit genügender Schärfe zu beobachten; dann auch schlägt sich das gerbsaure Cinchonin nicht immer flockig nieder, so dass in diesem Falle das Eintreten der Endreaction nur schwierig zu erkennen ist.

§ 184. In neuester Zeit ist von *Carpene* ein Verfahren beschrieben worden, welches nach *Barbieri* bei richtiger Ausführung gute Resultate liefern soll.

Barbieri, der sich eingehender mit den Angaben *Carpene*'s beschäftigt hat, verfährt in folgender Weise.

Zur Ausführung des Verfahrens sind erforderlich:

Eine Lösung von Zinkacetat in einem Ueberschusse von wässerigem Ammoniak. Diese Flüssigkeit giebt mit Tannin einen im Ueberschusse

des Reagenses, Wasser und Ammoniak unlöslichen Niederschlag von Zinktannat. Sie giebt keinen Niederschlag mit Alkohol, Glycerin, weinsaurem Kalk und Kali, Eiweiss, Ferri- und Ferrosalzen der organischen Säuren; wohl aber ein im Ueberschusse des Reagenses und in Ammoniak lösliches Präcipitat mit Gallussäure und Thonerdesalzen.

Eine Chamäleonlösung. Um zu wissen, wie viel Tannin z. B. 10 C.C. Chamäl. entsprechen, titrirt man empirisch eine reine Tanninlösung von bekanntem Gehalte (z. B. 1 Grm. reines Tannin gelöst in 1 Liter H_2O). Es erfordere z. B. 20 C.C. dieser Tanninlösung 10 C.C. Chamäleonlösung, daher wird 1 C.C. Chamäleonlösung entsprechen 0,002 Grm. Tannin.

Die Analyse wird auf folgende Weise ausgeführt: Man fällt das Tannin aus den zu untersuchenden Flüssigkeiten (z. B. aus 40 C.C.) mit einem Ueberschusse der Zinkacetatlösung, erhitzt das Ganze zum Kochen, dampft mindestens bis zu $^1/_3$ des ganzen Volumens ein, lässt erkalten, filtrirt den Niederschlag von Zinktannat, wäscht ihn mit heissem H_2O aus, löst ihn dann in verdünnter Schwefelsäure, und titrirt diese Lösung mit der Chamäleonlösung. (Man würde für die 40 C.C. z. B. 15 C.C. Chamäleonlösung brauchen.)

Im obigen Beispiele entspricht

1 C.C. Chamäleonlösung = 0,002 Grm. Tannin, folglich:

15 C.C. Chamäleonlösung = 0,002 × 15 = 0,03 Grm. Tannin.

Es waren also

in 40 C.C. der zu untersuchenden Flüssigkeit 0,03 Grm. Tannin,

somit in 100 C.C. der zu untersuchenden Flüssigkeit 0,075 - Tannin.

Kathreiner, welcher das Verfahren von *Carpene* eingehend geprüft hat, bediente sich zu demselben einer Zinkacetatlösung, welche aus 10 Grm. Zinksalz, 200 C.C. Wasser und 130 Grm. Ammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gewicht bereitet wurde. Die verwendete Schwefelsäure enthielt auf 1 Theil Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht 5 Theile Wasser, die Chamäleonlösung 1,333 Grm. krystallisirtes Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser. 20 C.C. der Indigolösung entsprachen 9,5 C.C. Chamäleonlösung.

Aus den ausführlichen Versuchen *Kathreiner*'s ergiebt sich, dass je nach der Concentration der Lösungen, der Dauer und Stärke des Kochens erheblich abweichende Resultate erhalten werden. Auch *Eder*, der dieselbe Methode zur Gerbstoffbestimmung des Thees anwandte, erhielt bei verschiedenen Concentrationen des wässerigen Theeauszuges bedeutende, selbst 1 % übersteigende Differenzen, und es verdient darnach diese Methode, trotz des günstigen Urtheils *Barbieri*'s, wenig Vertrauen.

Die übrigen beschriebenen Titrirverfahren geben bei sorgfältiger Ausführung hinlänglich genaue und wohl genauere Resultate als einige andere vorgeschlagene Methoden, z. B. aräometrische oder colorimetrische, oder eine, die auf Bestimmung der Sauerstoffvolumina beruht, die von

einer alkalischen Gerbsäurelösung verschluckt werden. Die Methoden von *Fleck* und *Löwenthal* möchten wohl wegen der leichten Ausführbarkeit und der guten Resultate, welche sie liefern, allen anderen vorzuziehen sein.

XXXVI. Capitel.

Klebmittel (Leim, Hausenblase, Gummi, Eiweiss).

---

§ 185. **Leim.** Auf die Annahme, dass ein gewisses Gewicht reiner Leimsubstanz im Stande sei, eine gewisse Menge Wasser zu binden, und dass ein wesentlicher Unterschied der verschiedenen Leimsorten des Handels darin begründet sei, dass dieselben verschiedene Quantitäten Wasser, theils chemisch gebunden oder nur mechanisch darin haftend, zurückhalten, dass sie, mit andern Worten, aus einem Gemische von Leim mit mehr oder weniger Wasser bestehen, gründet *Schattenmann* ein Verfahren, den Leim zu prüfen.

Er legt eine abgewogene Menge desselben 24 Stunden lang in kaltes, 12^0 C. nicht übersteigendes Wasser, giesst nach dieser Zeit das nicht verschluckte Wasser ab und wägt die Gallerte. Sehr gute Leimsorten (weisse, aus Knochen bereitete Gelatine) geben die 13fache Menge, etwas weniger gute die 10fache, und geringe Sorten nur die 6fache Menge Gallerte. Zugleich kommt in Betracht die Consistenz der gebildeten Gallerten: die bei grösserem Wassergehalte festeste Gallerte beweist vorzügliche Eigenschaften des Leimes.

Zwei Wahrnehmungen *Schattemann*'s sind ferner für die Beurtheilung des Leims von Wichtigkeit: 1) dass die dickeren Sorten immer noch stark wasserhaltig sind; 2) dass zweimal gelöster und wieder getrockneter Leim vollkommener austrocknet und die wasserbindende Eigenschaft beim Wiederlösen im höheren Maasse zeigt, als der nur durch einmaliges Trocknen erhaltene.

Es ist zu bemerken, dass Hautleime bei Aufnahme auch geringerer Quantitäten Wassers sehr weich werden und sich nicht gut wägen lassen, während Knochenleim und Gelatinen hierzu hinlängliche Festigkeit behalten. Schon dies Verhalten giebt Aufschluss über den Ursprung der Leime.

Dies Mittel ist keineswegs genau und am wenigsten giebt es Aufschluss über das, was man von einem Leime eigentlich zu wissen nöthig hat: den Grad seiner Klebkraft. Um diese zu bestimmen, ist von *Weiden-*

busch ein Verfahren angegeben, das im Durchtränken ganz gleichgeformter Gypscylinder mit Leimlösung, Trocknen derselben und Bestimmen der Kraft, die nöthig ist, um sie zu zerbrechen, besteht. Die Herstellung der Cylinder ist zeitraubend, die Resultate, die man beim Abreissen erhält, lassen an Uebereinstimmung zu wünschen und es bedarf zu den Versuchen eines besonderen, nirgends sonst verwendbaren Apparates, so dass der Wunsch nahe liegt, es möge eine chemische Probe sich finden lassen, mittelst deren die Güte des Leimes bestimmt werden kann.

In einigen Leimsorten findet sich Bleizucker, ja man hat in sogenanntem russischem Leime schwefelsaures Bleioxyd wahrgenommen. Beide Körper werden durch Lösen des Leimes, Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung und Schütteln sich erkennen lassen. Das schwefelsaure Bleioxyd wird sich aus der verdünnten und warm erhaltenen Lösung überdies am Boden des Gefässes abscheiden.

Flüssiger Leim (*colle liquide*) wird bereitet aus Leimlösung mit Salpetersäure (Indigolösung wird gebleicht durch diese Flüssigkeit), oder mit Essigsäure und wenig Alaun (letzterer findet sich im Aschenrückstande, die Essigsäure durch Verdünnen und Destilliren im Destillate).

§ 186. Die **Hausenblase** soll nach *Redwood* und *Letheby* jetzt häufig verfälscht vorkommen, indem man zwischen die Blätter derselben Leimblätter legt und diese mit aufrollt, oder indem man die noch nasse Blase in starke Leimlösung taucht und so trocknet.

Beide Beobachter geben an, dass unverfälschte Hausenblase weniger Asche (höchstens 0,9% nach *Letheby*) liefere, als die verfälschte (welche ihm 1,5 Asche zeigte). Der Leim nämlich soll bis zu 4% Asche enthalten, so dass dessen grösserer Aschengehalt bei einer Beimengung zur Hausenblase sich leicht erkennbar zeigt. Beim Erhitzen mit Wasser giebt verfälschte Waare den unverkennbaren Leimgeruch, unverfälschte nur einen eigenthümlichen Fisch- oder Algengeruch.

§ 187. **Gummi,** natürliches wie künstliches (Dextrin, Leio-Gomme, Stärkegummi), welches vielfach als Verdickungsmittel im Zeugdruck gebraucht wird, soll nach den Angaben von *Sacc* in folgender Weise geprüft werden.

Es dienen als Verdickungsmittel der Beizen und Farben von den natürlichen Gummiarten 1) arabisches Gummi, 2) Senegalgummi und 3) Salabredagummi. Die ersteren beiden sind ziemlich hell, hart und kommen in grösseren Stücken vor; das Senegalgummi zieht mehr Feuchtigkeit an als das arabische, bildet grössere Stücke als dieses und ist in der Regel dunkler. Seine Lösung wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul nur wenig getrübt. Das arabische Gummi bleibt trocken und spröde, an trockenen Orten aufbewahrt löst es sich leicht auf und giebt minder saure Lösungen als das Senegalgummi. Diese Lösung wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul flockig gefällt. Das Salabredagummi,

heller als die anderen, in gewundenen Bändchen vorkommend, giebt eine anfangs ganz farblose, bald aber sich bräunende Lösung.

Die Beimengung von Cerasin zu diesen arabinhaltigen Gummiarten wird erkannt durch Lösen in Wasser, Verdünnen und Filtriren, wobei ersteres auf dem Filter zurückbleibt.

Es hängt die Brauchbarkeit einer Gummisorte davon ab:

1) dass es zarten Farben nicht schade und die Beizen nicht schwäche;
2) dass es mit gewissen Farben nicht gerinne;
3) dass es eine möglichst dickliche und schleimige, wässerige Lösung gebe.

Ad 1. Man prüfe die Einwirkung des Gummi auf Cochenille-rosa für Wolle, wozu genommen wird:

1 Liter Decot von Cochenille ammoniacale aus 30 Grm. Cochenille und 1 Liter Wasser,
24 Grm. pulverisirter Alaun,
16 - Oxalsäure und
375 - gepulvertes Gummi.

Die Farbe wird durch ein Seidesieb passirt, auf Wolle aufgedruckt, gedämpft und gewaschen; sie soll ein zartes Rosa ohne gelb sein.

Um die schwächende Wirkung des Gummi auf Beizen zu prüfen, mache man eine Mischung von $^1/_{32}$ Liter essigsaurer Thonerde (540 Grm. Alaun auf 1 Liter Wasser), $^{15}/_{32}$ Liter Wasser, 250 Grm. Gummipulver, die durch Kochen, Umrühren, Erkaltenlassen, Aufdrucken, Aushängen während 12 Stunden, Waschen, Färben in Krapp und Seifenbad geprüft wird. Gutes Gummi giebt Rosafarben, sehr saures oft gar keine.

Ad 2. Gewisse Bleisalze und Catechu bringen das Gummi leicht zum Gerinnen; die Prüfungsmethode *Sacc*'s besteht in Mengen und Auflösen von

135 Grm. Catechu in kleinen Stücken,
127 - Holzessig,
360 - Wasser und Hinzufügen nach erfolgter Lösung von 90 Grm. Salmiak und 97 Grm. essigsaurem Kalke von 15° Bé., Aufgiessen der Lösung auf 250 Grm. Gummi, Rühren, Erkaltenlassen und endlich Zufügen von 37 Grm. Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd von 50° Bé. Ist die durch ein Sieb getriebene Mischung nach 24 Stunden nicht geronnen, so ist das Gummi gut.

Ad 3. Am schwersten ist die Prüfung auf die verdickende Kraft, die bis zu 25% schwankt.

Das gebräuchliche »Viscosimeter«, ein Trichter mit enger Ausflussmündung, verwirft *Sacc* als täuschende Resultate gebend; die Viscosität stehe nämlich nicht im umgekehrten Verhältnisse der Ausfluszeit aus der Trichteröffnung, wie Mischungen von Gummilösung mit Wasser bewiesen. Auch influirt zu sehr die Temperatur auf die Dünnflüssigkeit. Der Verfasser stellt das Aräometer an die Stelle des unzuverlässigen Instrumentes.

Seine Versuche belehrten ihn, dass, wenn die Messung zwischen 15 und 10° C. vorgenommen werde, je 20 Grm. Gummi in einem Liter Wasser einem Grad Bé. entspreche, doch sei nur dann das Aräometer einigermaassen zuverlässig, wenn die Menge Gummi nicht 20 Grm. auf 1 Liter Wasser überschreite. *Schlumberger* wendet gegen das Aräometer ein, dass seine Angaben ebenfalls von der Temperatur influirt seien und dass es sich da nicht anwenden lasse, wo der Gummilösung Beizen oder Farblösungen schon beigemischt seien, deren Dünnflüssigkeit man oft zu prüfen habe. Ein anderes Viscosimeter, das aus einem Blechcylinder von 9 cm Höhe und 4,5 cm Weite besteht, mit flachem Boden, in dessen Mitte sich ein 4 mm weites Loch befindet, leistet bessere Dienste. Unter dem Boden hängt mit Messingdrähten an den Cylinder befestigt ein Gewicht, das die senkrechte Stellung des Instrumentes beim Eintauchen sichert. Beim Aufstellen des Instrumentes auf eine Flüssigkeit sinkt es um so langsamer ein, je dickflüssiger sie ist, und aus der Zeit, die verstreicht, bis es sich durch die enge Bodenöffnung ganz füllt, kann man auf die Dickflüssigkeit der untersuchten Lösung sehr gut schliessen.

Arabisches Gummi ist zuweilen mit schwefliger Säure gebleicht. Die Lösung desselben, mit ammoniakalischer Cochenillelösung versetzt, bleicht letztere, weil noch schweflige Säure anhängt.

Ist es Aufgabe zu entscheiden, ob eine Lösung arabisches oder Dextringummi enthalte, so kann hierzu das von *Günsberg* entdeckte interessante Verhalten der beiden gegen eine saure Eiweisslösung dienen. Wird Eiweiss mit wenig Schwefelsäure oder Salzsäure und viel Wasser, oder mit einer beliebigen Menge einer organischen Säure versetzt, wobei weder in dem einem noch anderem Falle eine Trübung entsteht, und dann etwas Lösung von Dextringummi zugegeben, so bildet sich ein Niederschlag, der zunimmt, bis alles Eiweiss ausgeschieden ist. Ist dies vollständig erfolgt, so wird im Filtrate durch weitere Gummilösung kein Niederschlag mehr hervorgebracht; war aber Ueberschuss von Dextrinlösung gegeben worden, so erzeugt sich im Filtrate durch etwas frische saure Eiweisslösung nochmals ein Niederschlag.

Anders verhält sich die Lösung von arabischem Gummi gegen die saure Eiweisslösung; sie erzeugt beim ersten Zugusse ebenfalls einen Niederschlag, der aber bald verschwindet, wenn etwas mehr Gummilösung zugegeben wird, diese wieder klar gewordene Lösung trübt sich aber, sobald man sie erhitzt.

Hat man Gummi in sogenannter feingesiebter Waare mit Dextrin vermischt, so soll man letzteres nach *Hoyer* in folgender Weise entdecken können. Man giebt einige Stückchen des zu untersuchenden Gummis in ein Glas und setzt eine Eisenchloridlösung hinzu, deren Dichtigkeit so gewählt ist, dass die Stücken nicht darauf schwimmen, und dass dennoch die Flüssigkeit nicht lösend auf Gummi und Dextrin einwirken kann. Nach

Verlauf einer Minute sind die Gummistückchen an den Boden des Gefässes angekittet, die Dextrinstückchen nicht.

§ 188. **Eiweiss.** Das im Zeugdrucke dienende getrocknete Eiweiss ist nicht selten verfälscht und verunreinigt. Man hat darin gefunden: Eierschalen, geronnenes Eiweiss, Käsestoff, Gummi, Leim. Durch Auflösen und Absitzenlassen oder Filtriren können Eierschalen und das geronnene Eiweiss abgeschieden werden. Der Käsestoff wird ebenfalls grösstentheils ungelöst zurückbleiben. Versetzt man die Lösung mit etwas Säure und erwärmt gelinde, so wird das Caseïn völlig abgeschieden. Wird bis auf etwa 70° C. erwärmt, so gerinnt das Eiweiss. Leim oder Gummi bleiben in Lösung (beim Gerinnen des Eiweisses wird unzweifelhaft ein Theil dieser Körper mit ausgeschieden). Aus dieser kann mit Gerbsäurelösung der Leim und mit Alkohol das Gummi abgeschieden werden. Es ist einleuchtend, dass man die in der angegebenen Weise vorgenommenen Abscheidungen auch zu Bestimmungen benutzen kann, aber zugleich auch lässt sich erwarten, dass diese Bestimmungen unsicher und wegen des Trocknens der abgeschiedenen Stoffe zeitraubend sind.

Immerhin möchte ein solcher Weg der Untersuchung zu eben so befriedigenden Resultaten führen, als ein Vorschlag, das Eiweiss durch Chamäleonlösung zu bestimmen, wobei angenommen wird, diese Flüssigkeit wirke weniger auf die obengenannten Stoffe als auf das Eiweiss ein.

Ziegler bestimmt den Werth des Albumins dadurch, dass er eine bestimmte Menge des zu prüfenden Eiweisses in Wasser löst, eine bestimmte Menge der Lösung in eine coagulirende Flüssigkeit bringt und den Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen wägt. 20 Grm. Eiweiss werden in 0,1 Liter Wasser gelöst, die Lösung durch ein seidenes Sieb filtrirt und einige Zeit stehen gelassen. Von der klaren Flüssigkeit werden mit einer Pipette 10 C.C. abgezogen und diese tropfenweise in eine Porcellanschale gebracht, welche eine kochende 20procentige Alaunlösung enthält. Das Ganze bringt man in einen graduirten Probircylinder, lässt den Niederschlag absetzen, wäscht ihn auf einem Filter (am besten Tuchfilter) mit kochendem Wasser aus, trocknet und wägt ihn. Obgleich die Methode absolut genaue Resultate nicht liefert, kann sie doch in manchen Fällen, namentlich zur vergleichenden Werthbestimmung, mit Vortheil angewandt werden.

Das Blutalbumin lässt sich an der trüben Farbe, das Fischalbumin (Roggen) durch den Geruch von dem Eieralbumin des Handels unterscheiden.

XXXVII. Capitel.

Düngesubstanzen.

§ 189. Bei allen Düngemitteln, natürlichen und künstlichen, wird der Werth bedingt von dem Gehalte 1) an Kali und Natronsalzen, 2) phosphorsauren Salzen und 3) an Stickstoff. Bei letzterem ist nicht gleichgültig, in welcher Verbindung er sich findet, ob als Theil noch unzersetzter organischer Gebilde (z. B. der Muskelfaser, des Leimes u. s. w., welche, ehe sie auf das Pflanzenwachsthum wirken können, zerfallen — faulen müssen, also nur allmählich ihren Einfluss äussern), oder als Bestandtheil von Stoffen, die man zu den mineralischen rechnet. Unter letzteren findet wieder ein grosser Unterschied der düngenden Kraft statt, namentlich zwischen den Ammoniakverbindungen und den salpetersauren Salzen. Eine vollständige Einsicht in den landwirthschaftlichen Werth der gewöhnlich complicirt zusammengesetzten Düngemittel gewährt nur eine vollständige chemische Analyse; allein das, was in den meisten Fällen ausreicht: eine annähernde Werthbestimmung, lässt sich auch durch einfache Mittel erreichen.

Unter den chemischer Prüfung bedürfenden Düngemitteln möchte obenan stehen der Guano, als eine hierher gehörige Substanz, welche sich im Welthandel befindet, und ihrem Ansehen nach viele Verfälschungen zulässt und auch deren genug erfährt.

Ein Verfahren, den Werth desselben zu bestimmen, was beinahe ohne Hülfsmittel und chemische Kenntnisse ausführbar ist, ist von *Stöckhardt* angegeben worden, und wir dürfen dasselbe, als immerhin einigen Aufschluss gebend, hier nicht übergehen.

1) Es wird von ihm empfohlen, Guanosorten, welche klumpig und von sichtbar ungleichartiger Zusammensetzung sind, zu schlämmen, d. h. etwa 50 Grm. abzuwägen, mit lauem Wasser zu übergiessen, stark umzurühren und von dem gröberen Bodensatze das Gelöste und alle feineren aufgeschwemmten Theilchen abzugiessen, den Bodensatz zu trocknen, wieder zu wägen und das Gewicht desselben in Procenten vom genommenen Gewichte Guano zu berechnen. Einige Guanosorten enthalten ziemlich viel Steine und groben Sand.

2) Eine andere, ungefähr eben so grosse Menge wird an einem trocknen warmen Orte einige Tage liegen gelassen, um den Gewichtsverlust, der aus Feuchtigkeit besteht, zu bestimmen; auch diese ist dann in Procenten zu berechnen.

3) 10 Grm. Guano sollen in einen eisernen Löffel gebracht und verbrannt werden, das Zurückbleibende, die Asche (die bei guten Sorten

weissgrau, nicht gelbroth sein und nicht über 33 % betragen soll) wird wieder gewogen. Alle organischen Stoffe und ein sehr wichtiger Bestandtheil, die Ammoniaksalze, verflüchtigen sich hierbei.

4) Man soll eine kleine Menge, etwa 5 Grm., des zu prüfenden Guano in ein Glas schütten und dasselbe mit eben so viel einer als gut erkannten Sorte vornehmen, zu beiden einen Kaffeelöffel voll gelöschten Kalk setzen, mit Wasser übergiessen und stark umrühren; der bessere Guano wird einen stärkeren Geruch nach Ammoniak zeigen. Diese Probe gewährt nicht grosse Genauigkeit.

5) Etwa 10 Grm. des getrockneten Guano werden auf ein Papierfilter gebracht und öfter mit warmem Wasser übergossen, so dass alles Lösliche durch das Filter abfliesst, sodann wird der Rückstand wieder getrocknet, das Gewicht bestimmt und in Procenten berechnet. Bei guten Sorten soll der Rückstand etwa 50 % betragen, bei schlechten ist er viel grösser. Zusätze von anderen löslichen Salzen, Glaubersalz, Kochsalz u. s. w., verflüchtigen sich nicht. Die Probe 3 giebt daher eine ungefähre Controle über diesen Versuch, da ein Guano, von dem sich viel lösen lässt, auch viele flüchtige Bestandtheile zeigen soll.

6) Guter Guano soll beim Uebergiessen mit starkem Essig oder Salzsäure nicht viel aufbrausen. Geschieht dies, so ist nicht unwahrscheinlich, dass er mit Kalksteinpulver versetzt worden ist.

Eine andere Methode, die wenigstens in Betreff des Stickstoffgehaltes eine eben so präcise Lösung der Frage gewährt, ist die von *Melsens*.

Zur Bestimmung des Stickstoffes, d. h. desjenigen, der in den Ammoniaksalzen enthalten ist, macht er sich eine ziemlich concentrirte Chlorkalklösung, giesst das Klare vom Bodensatze ab, giebt etwas gelöschten Kalk hinzu und lässt aufs Neue das Ganze sich absetzen. Von der nun wieder klar gewordenen Flüssigkeit benutzt er $^1/_4$ Liter und giesst sie in eine Glasflasche, zu welcher ein durchbohrter Kork mit dreifach gebogener Gasentwickelungsröhre bereit liegt. 1 Grm. gepulverten Guanos wird in ein Papier gewickelt, in die Chlorkalklösung geworfen und die Flasche schnell mit dem Gasentwickelungsrohre verbunden. Das entweichende Gas wird in einem calibrirten, mit Wasser gefüllten, umgekehrt in eine Wasserwanne gestellten Cylinder aufgefangen und das Volum desselben (mit der Vorsicht, dass während des Ablesens der Cylinder in die Flüssigkeit so tief eingetaucht wird, dass das Wasser im Innern und die Sperrflüssigkeit aussen in einer Ebene liegen) gemessen. Der Stickstoffgehalt der Guanosorten ist proportional den Volumina des aufgefangenen (Stickstoff-)Gases, und es wird über den Werth einer Guanosorte vielen Aufschluss geben, wenn man eine als gut erkannte Sorte als normale annimmt. Statt der Chlorkalklösung kann auch eine bromirte Natronlösung angewendet werden. 1 Grm. Guano liefert höchstens 60 bis 70 C.C. Gas.

Dies Verfahren mag in einzelnen Fällen einige Bequemlichkeit gewähren. Viel zuverlässiger ist aber die Stickstoffbestimmung in folgender Weise:

a) Derjenige Theil, der als Ammoniak oder Ammoniumoxydsalz in dem Düngemittel erhalten ist, wird nach § 42, S. 190 bestimmt.

b) Den Gesammtgehalt des Stickstoffs bestimmt man nach Cap. XIX. S. 552 nach der Methode von *Will* und *Varentrapp*; wird der Stickstoff, der als Ammoniumoxydsalz vorhanden ist, von dem Gesammtgehalte abgezogen, so erhält man denjenigen Theil, der als organische Substanz (Harnsäure u. s. w.) vorhanden ist.

Für diese Bestimmung wird zweckmässig ein Verbrennungsrohr von 35 cm Länge genommen. In dasselbe werden zuerst 5 cm lang reiner Natronkalk gebracht, dann folgt 15 cm lang das Gemisch von Natronkalk mit der Substanz, hierauf 5 cm lang Natronkalk, welcher zum Nachspülen gebraucht wurde, und schliesslich reiner Natronkalk. Bei ammoniakreichen Substanzen setzt man letzteren Oxalsäure oder etwas Zucker zu, wodurch die Gasentwickelung regelmässiger verläuft und ein Zurücksteigen der vorgelegten Säure verhütet wird. Man beschickt den Absorptionsapparat mit etwa 25 C.C. titrirter Schwefelsäure und titrirt nach der ca. 40 Minuten dauernden Operation die nicht verbrauchte Säure mit Barytwasser oder Natronlauge von bekannter Stärke zurück.

Zur Bestimmung des Stickstoffes in Abfällen von Fleisch, Wolle, Tuch, Leder, Horn, in getrocknetem Blute etc., die alle nur schwer eine richtige Durchschnittsprobe gestatten, verfährt man nach *Grandeau* auf folgende Weise. 100 Grm. Substanz werden bei 110° getrocknet, alsdann mit concentrirter Schwefelsäure in einem geräumigen Becherglase vollständig befeuchtet, und hierauf 6 bis 12 Stunden einer Temperatur von 70 bis 80° ausgesetzt. Durch die Einwirkung der Schwefelsäure werden 30 bis 60% des in der organischen Substanz befindlichen Stickstoffes in Ammoniak übergeführt und von der Schwefelsäure gebunden. Der übrige Theil der Stickstoffsubstanz wird von der Schwefelsäure ohne Ammoniakbildung in Lösung gebracht. Nachdem unter öfterem Umrühren die ganze Masse sich in einen gleichförmigen Brei verwandelt hat, wird dieselbe in einen Porzellanmörser gebracht und nach und nach mit so viel Marmorpulver versetzt, bis das Ganze ein trocknes Pulver bildet. Die dem Glase anhängenden Theile werden ebenfalls mit Marmorpulver entfernt und zu dem Uebrigen in den Mörser gebracht. Die ganze gepulverte und gut gemengte Masse wird dann gewogen und in 2 Grm. derselben nach *Will* und *Varentrapp* der Stickstoff bestimmt.

Die Bestimmung des Wassergehaltes. Man kann den Wassergehalt eines Guano nicht durch einfaches Trocknen desselben bei 100 bis 120° bestimmen, weil mit den Wasserdämpfen gleichzeitig Ammoniak entweicht. Es ist deshalb nöthig, dieses Ammoniak nach Art der *Will*- und *Varentrapp*'schen Stickstoffbestimmung durch titrirte Säure

zu bestimmen und die Menge desselben von dem Gesammttrockenverluste abzuziehen. Man erhitzt 1 bis 2 Grm. Guano in einer Trockenröhre oder in einem Platinschiffchen im Wasser- oder Luftbade unter Ueberleiten eines trocknen Wasserstoffstromes, und fängt das entweichende Ammoniak in titrirter Schwefelsäure auf. Durch Zurücktitriren erhält man das Gewicht des entwickelten Ammoniaks, durch Wägen der Trockenröhre nach dem Versuche den Verlust an Wasser und Ammoniak. Die Differenz giebt das Gewicht des entwichenen Wassers.

Die Bestimmung der fixen alkalischen Salze.

Annähernd geschieht dies durch Einäschern einer abgewogenen Menge Guano, Bestimmen des Gesammtgewichtes der Asche und Behandeln derselben mit heissem Wasser, bis dieses nichts mehr auflöst, Trocknen und Wägen des Rückstandes. Das Gelöste darf ohne grossen Fehler als Alkalisalze betrachtet werden.

Genauer erhält man die Quantität dieser Salze, wenn man den wässerigen Auszug, welcher neben den Alkalisalzen die löslichen Salze von Kalk und Magnesia enthalten kann, mit Kalkmilch kocht (zur Entfernung der Magnesia), hierauf filtrirt, gut auswäscht, das Filtrat mit kohlensaurem Ammon und etwas oxalsaurem Ammon versetzt, wieder filtrirt, die Lösung eindampft, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und bis zu constantem Gewichte glüht. Man hat im Glührückstande die Sulfate von Kalium und Natrium. Bestimmt man nun in der wässerigen Lösung die Quantität Schwefelsäure, so kann man nach der indirecten Analyse (S. 195) für diese Zwecke genau genug die Menge von Kalium und von Natrium ermitteln.

Handelt es sich um genauere Bestimmung derselben, so ist nach § 42 zu verfahren.

Der phosphorsaure Kalk. Der mit Wasser zur Entfernung der Alkalien behandelte Glührückstand wird mit verdünnter Salpetersäure übergossen, es soll dabei kein oder nur sehr geringes Aufbrausen erfolgen. Braust diese Masse stark auf, so hat man auf Zusatz von kohlensaurem Kalk zu schliessen. Diesen kann man bestimmen durch Uebersättigen mit Normalsalpetersäure und Zurücktitriren mit Normalalkali.

Ist das Brausen nur sehr unbedeutend, so löst man unter Erwärmung in Salzsäure und filtrirt. Die Lösung versetzt man mit Ammoniak und sammelt den Niederschlag, dessen Gewicht man nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen bestimmt. Man kann, ohne grossen Fehler zu begehen, dieses direct als phosphorsauren Kalk in Rechnung bringen.

Wenn eine ganz genaue Bestimmung der Phosphorsäure verlangt wird, so muss dieselbe nach § 30, S. 140 vorgenommen und aus ihrem Gewichte der phosphorsaure Kalk berechnet werden. Es kommen in den Knochen auf 8 Aeq. Kalkerde 3 Aeq. Phosphorsäure, ein Verhältniss, das man auch im vorliegenden Falle zu Grunde legen darf.

Soll eine vollständige Guanoanalyse ausgeführt werden, so schmilzt man zweckmässig 2 bis 3 Grm. Guano mit 8 bis 10 Grm. eines Gemenges von 2 Theilen Natronhydrat und 1 Theil Salpeter oder chlorsaurem Kali, löst die Schmelze in Wasser unter Zusatz von Salpetersäure und scheidet nach dem Abdampfen zur Trockne die Kieselsäure ab. In der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung wird die Phosphorsäure mit Uranlösung oder mit molybdänsaurem Ammoniak, der Kalk und die Magnesia nach den in Cap. VIII, S. 232 angegebenen Methoden bestimmt. Zur Bestimmung der Alkalien werden 2 Grm. Guano in einer Platinschale eingeäschert, in Salzsäure gelöst, die Kieselerde abgeschieden und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Das Filtrat wird mit Ammoniak und kohlensaurem Ammonium versetzt, und der entstandene Niederschlag, aus Kalk, Magnesia, Baryt, Phosphorsäure etc. bestehend, abfiltrirt. Die erhaltene, mit Oxalsäure versetzte Lösung wird eingedampft und schwach geglüht, wodurch die Alkalisalze in kohlensaure Verbindungen übergeführt und durch Auflösen und Filtriren von geringen Mengen Magnesia getrennt werden. Die kohlensauren Alkalien werden in die Chlorverbindungen übergeführt und nach Feststellung ihres Gewichtes das Chlorkalium als Kaliumplatinchlorid bestimmt. Sehr gut und zweckmässig kann auch die Trennung der Magnesia von den Alkalien in diesem Falle nach *Classen* durch oxalsaures Ammonium in essigsaurer Lösung erfolgen, ganz so wie es bei der Trennung des Mangans vom Eisen S. 309 beschrieben ist. In diesem Falle ist es gleichgültig, an welche Säure die Alkalien gebunden sind. Man versetzt die Lösung, welche die Magnesia und Alkalien enthält, mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammonium und fügt dasselbe Volumen Essigsäure von 80% hinzu, erhitzt zum Kochen und lässt 6 Stunden bei ca. 50° stehen. Sämmtliche Magnesia ist als oxalsaures Salz ausgeschieden, und wird nach dem Filtriren und dem Auswaschen mit einem Gemische von gleichen Volumen conc. Essigsäure, Wasser und Alkohol durch Glühen als Magnesia bestimmt. In dem von der Magnesia befreiten Filtrate werden die Alkalien auf bekannte Weise bestimmt.

In dem sogenannten Kalksuperphosphate, d. i. Knochenmehl oder mineralisch vorkommender phosphorsaurer Kalk, z. B. Sombrero-Guano, worin durch Schwefelsäure oder Salzsäure die Phosphorsäure freigemacht, oder doch in saures, d. h. lösliches Phosphat umgewandelt ist, wird die Bestimmung der Feuchtigkeit nächst derjenigen der Phosphorsäure vorzunehmen sein, um dessen Werth zu ermitteln. Die letztere ist nach Cap. VI. § 30 vorzunehmen.

Die Wichtigkeit, welche die Düngemittel, namentlich auch die künstlich bereiteten heutzutage beanspruchen, macht es wünschenswerth, Methoden kennen zu lernen, die auf leichte Ausführung Anspruch machend und doch gute Resultate liefernd, einen Hauptbestandtheil — die Phosphorsäure — mit sicherer Genauigkeit bestimmen lassen. Zu

dem Zwecke folgt hier die Aufzählung einiger erprobter und bewährter Methoden, denen das »Gutachten über die besten Methoden der Analyse der künstlichen Dünger« von *Fresenius*, *Neubauer* und *Luck* zu Grunde liegt.

Analyse der phosphorsäurehaltigen Dünger.

§ 190. Zur leichteren Uebersicht bringen wir den Gegenstand in mehrere Abtheilungen und besprechen

a) die Methoden der Phosphorsäurebestimmung im Allgemeinen;

b) die Analyse der Phosphorite, und anhangsweise die Bestimmung der Phosphorsäure in Knochenmehl und Guano;

c) die Analyse der Superphosphate.

Dabei kommen natürlich auch die Methoden, um die unlöslichen phosphorsauren Verbindungen in geeignete Lösungen zu bringen, und die Vorschläge, welche gemacht wurden, um die sogenannte zurückgegangene Phosphorsäure in den Superphosphaten von der unaufgeschlossenen zu trennen und zu bestimmen, eingehend in Betracht.

a) *Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure im Allgemeinen.*

1) Gewichtsanalytische Methoden.

Ist die Basis, mit welcher die Phosphorsäure verbunden, ein Alkali, und verbieten andere vorhandene Säuren die Fällung als phosphorsaure Ammonmagnesia nicht, so ist die Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia immerhin die genaueste und empfehlenswertheste, wobei allerdings nicht genug hervorgehoben werden kann, dass die ganze Bestimmung, von Anfang bis zu Ende, mit der grössten Vorsicht ausgeführt werden muss. Namentlich gilt dies in Bezug auf die richtige Ausfällung, auf das Glühen des Niederschlages und eventuelle Anwendung von Salpetersäure oder salpetersaurem Ammon, um den geglühten Niederschlag weiss zu glühen. Es muss in diesem letzten Falle anfangs die Temperatur nur sehr langsam gesteigert werden, weil man sonst leicht durch Verstäubung etwas verliert.

Die gewichtsanalytischen Methoden, welche eine Ausfällung aus saurer Lösung gestatten, und welche daher in Anwendung kommen müssen, wenn die Phosphorsäure an schwere Metalloxyde, Erden oder alkalische Erden gebunden ist, sind bekanntlich sehr zahlreich und können gesondert werden in solche, bei denen die Ausfällung aus Flüssigkeiten stattfindet, welche freie Salpetersäure enthalten, und solche, bei denen sie ausgeführt wird bei Gegenwart von freier Essigsäure und gleichzeitigem Ausschluss freier Mineralsäuren.

Zu den erstgenannten gehört die Abscheidung durch Molybdänlösung, durch Wismuth, Blei, Zinn, — zu den letzteren die Fällung durch essigsaures Uranoxyd und durch essigsaures Eisenoxyd.

Obenan steht vor allen das auf die Anwendung der salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon gegründete Verfahren von *Sonnen-*

schein, die Molybdän-Methode. Diese ist anwendbar in allen Fällen, in welchen die Phosphorsäure in dreibasischem Zustande zugegen ist, auch bei Gegenwart von alkalischen Erden, Thonerde, Eisenoxyd etc., aber bei Abwesenheit von Weinsteinsäure und ähnlich wirkenden organischen Substanzen. Salzsäure darf in irgend grösserer Menge nicht zugegen sein, auch grössere Mengen von Salmiak, überhaupt von Chlormetallen, wie auch von gewissen Ammonsalzen, namentlich von oxalsaurem und citronensaurem Ammon sind zu vermeiden, während die Anwesenheit von salpetersaurem Ammon die Ausfällung begünstigt und die nachtheilige Wirkung sehr grosser Mengen von salpetersauren oder schwefelsauren Salzen aufhebt. Zum Fällen verwende man eine Lösung von molybdänsaurem Ammon in überschüssiger Salpetersäure, welche 5% Molybdänsäure enthält. Die auf Phosphorsäure zu prüfende Flüssigkeit sei concentrirt; sie kann freie Salpetersäure, auch freie Schwefelsäure enthalten. Man versetzt die in einem Becherglase enthaltene Lösung mit einer grösseren Menge der Molybdänflüssigkeit, so dass auf 1 Theil Phosphorsäure etwa 40 Theile Molybdänsäure kommen. Für je 0,1 Grm. Phosphorsäure sind somit 80 C.C. der Molybdänsäurelösung zu verwenden. Man rührt um, ohne die Wände zu reiben, und lässt bedeckt 12 Stunden lang an einem etwa 40° C. warmen Orte stehen. Man nimmt alsdann mit der Pipette eine Probe der über dem gelben Niederschlage stehenden klaren Lösung heraus, versetzt sie mit dem gleichen Volum Molybdänflüssigkeit und lässt sie längere Zeit bei 40° C. stehen. Bildet sich kein Niederschlag mehr, so ist dies ein sicheres Zeichen, dass die Phosphorsäure ausgefällt war; entsteht dagegen in der Probe nochmals eine Fällung, so fügt man die Probe zum Ganzen, setzt eine weitere Menge Molybdänlösung zu, lässt wiederum 12 Stunden stehen und prüft nun nach angegebener Art aufs Neue. Nach vollständiger Ausfällung giesst man die Flüssigkeit durch ein kleines Filter ab, und wäscht den Niederschlag durch wiederholtes Decantiren und Abgiessen der Flüssigkeit durch das Filterchen aus. Zum Auswaschen bedient man sich einer Flüssigkeit, welche aus 100 Theilen Molybdänlösung, 20 Theilen Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und 80 Theilen Wasser besteht. Das Auswaschen muss vollständig sein und somit das zuletzt ablaufende Waschwasser mit überschüssigem Ammoniak eine klare Flüssigkeit geben, auch wenn in der Lösung Kalk, Eisenoxyd etc. vorhanden war. — Man löst nun den gelben ausgewaschenen Niederschlag in einer möglichst geringen Menge wässerigen Ammoniaks auf, giesst die Flüssigkeit durch das Filterchen, wobei auch die dort befindlichen Antheile des Niederschlages sich lösen, wäscht das Filterchen mit einer Mischung von 1 Theil Ammoniak und 3 Theilen Wasser aus, fügt zu dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrate vorsichtig und tropfenweise Salzsäure, bis der wieder entstehende gelbe Niederschlag sich nicht mehr sofort, sondern schon mit einer gewissen Langsamkeit löst und fällt schliesslich mit Magnesia-

mischung. Lässt das Ammoniak eine gewisse Menge des Niederschlages ungelöst, so erfordert es die Vorsicht, dass man den Rückstand mit Salpetersäure behandelt und das Filtrat mit Molydänsäurelösung prüft, um einen etwaigen kleinen, in dem Niederschlage enthaltenen Rest Phosphorsäure nicht zu verlieren. Es wird also, wenn genau und vorsichtig operirt wird, alle Phosphorsäure ohne Verlust und Verunreinigung im Niederschlage erhalten, und kann dieselbe nach Auflösung in Ammon als Magnesianiederschlag bestimmt werden. Hierbei ist namentlich darauf zu sehen, dass bei dem Zusatze der Magnesiamixtur die Flüssigkeit durch vorherigen Salzsäurezusatz so weit von dem Ammonüberschuss befreit ist, dass bei Zusatz der Magnesiamixtur die Fällung zuerst kaum oder nur schwach entsteht, und erst bei allmählichem Eintröpfeln von verdünntem Ammon mit krystallinisch pulveriger Beschaffenheit erhalten wird.

Die hierdurch erhaltenen Resultate lassen bezüglich der Richtigkeit nichts zu wünschen übrig, dagegen wird der Methode der Vorwurf der Kostspieligkeit, der Unbequemlichkeit und allzulangen Zeitdauer gemacht.

Man suchte daher durch Verwerthung der Unlöslichkeit des phosphorsauren Wismuth-, Blei- und Zinn-Oxyds oder des phosphorsauren Quecksilberoxyduls zum Ziele zu gelangen.

Die Wismuthmethode, zuerst von *Chancel*, später auch von Anderen vorgeschlagen und von *Birnbaum* und *Chojnacki* in der Art modificirt, dass — wegen der Verunreinigung des phosphorsauren Wismuthoxyds durch kleine Mengen basisch salpetersauren Salzes — der Niederschlag durch Schwefelammonium zersetzt und das phsophorsaure Ammon durch Magnesiamixtur gefällt wird, liefert zwar ein gutes Resultat, wenn die Phosphorsäure nur an Alkalien oder alkalische Erden gebunden ist, dagegen ein viel weniger gutes, wenn gleichzeitig Eisenoxyd oder Thonerde vorhanden ist.

Es ist daher die Wismuthmethode unanwendbar, wenn genaue Resultate bei der Analyse eisenreicher Phosphorite erhalten werden sollen.

Abgesehen davon, bietet aber die Wismuthmethode vom Standpunkte der Zeitersparung und der Bequemlichkeit wenig Vortheile gegenüber der Molybdänmethode dar, weil man ganz die gleiche Anzahl von Operationen zu machen hat, wie bei letzterer, wenigstens dann, wenn nach *Birnbaum*'s etc. Modificationen gearbeitet wird. Der einzige Unterschied besteht darin, dass der Wismuthniederschlag nach kürzerer Zeit abfiltrirt werden kann, als der Molybdänniederschlag. Da die Zahlen, welche nach der Wismuthmethode erhalten werden, bedeutend von der Wahrheit abweichen können, so darf offenbar der kleinen Zeitersparniss die Richtigkeit der Analyse nicht zum Opfer gebracht werden.

Auch die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure mittelst essigsauren Urans liefert nur gute Resultate, wenn die zu bestim-

mende Phosphorsäure an Alkalien oder alkalische Erden gebunden ist. Ist Eisenoxyd und Thonerde vorhanden, so werden die Resultate nicht genau; denn in diesem Falle werden die Verbindungen des Eisenoxyds und der Thonerde mit Phosphorsäure durch essigsaures Uranoxyd nur unvollständig zersetzt, und mengen sich theilweise dem Uranniederschlage bei. Will man aber diese Fehlerquelle dadurch vermeiden, dass man zunächst alle an Eisenoxyd und Thonerde gebundene Phosphorsäure mittelst überschüssigen essigsauren Natrons und Essigsäure abscheidet, so würde ein ganz genaues Resultat erst dann erwartet werden dürfen, wenn man in dem gewogenen Niederschlage nochmals das Eisenoxyd und die Thonerde bestimmte, um im Stande zu sein, die Phosphorsäure richtig berechnen zu können. Namentlich gilt das eben Gesagte für den Fall, wenn viel Eisen und Thonerde vorhanden, also wenn bei der Analyse von Phosphoriten Salzsäure als Lösungsmittel angewendet wird, weil dann dieselben vollständig, beziehungsweise reichlich in Lösung gehen. Ein Phosphorit z. B., der nach der Molybdänmethode 27,49 % Phosphorsäure giebt und der ausserdem 8,17 % Eisenoxyd enthält, liefert nach diesem Verfahren:

	a.		*b.*
Phosphorsäure aus dem Niederschlage des posphorsauren Eisenoxydes u. der phosphorsauren Thonerde . .	10,81	und	11,09 %
Phosphorsäure aus phosphorsaurem Uranoxyd	15,44	und	15,39 %
zusammen .	26,25	und	26,48 %
im Mittel	26,36 %.		

Es wurden daher 1,13 % zu wenig gefunden, und es kann dieser Verlust nur auf Rechnung der unreinen Beschaffenheit des phosphorsauren Eisenoxydniederschlages geschrieben werden, da er als reines phosphorsaures Eisenoxyd in Rechnung genommen wurde, wohl aber noch Thonerde und möglicherweise auch etwas phosphorsauren Kalk enthielt. Es liegt auf der Hand, dass die gewichtsanalytische Uranmethode, wenn man diesem Umstande in vorhin angedeuteter Weise Rechnung tragen wollte, mühevoller und zeitraubender als die Molybdänmethode werden würde.

Denselben störenden Einfluss übt, wie bei den beiden letzteren Methoden, so auch bei den vorgeschlagenen zahllosen anderen Methoden der Phosphorsäurebestimmung ein Gehalt der Lösung an Eisenoxyd und Thonerde aus. So fällt bei der Ausfällung der Phosphorsäure mit Bleioxyd- oder Quecksilberoxydulsalz, oder mit metallischem Zinn oder Quecksilber, der Niederschlag immer unrein, d. h. mit einem Gehalte an Eisenoxyd und Thonerde nieder; wollte man aber diese erst abscheiden, so verlören die genannten Methoden jeden Vortheil.

Es bleibt noch die Erwähnung der Mittel übrig, die man anwendet, um aus einer salzsauren Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd und phosphorsaurer Thonerde die Phosphorsäure durch Magnesiamixtür ausfällen zu können, und welche daher bei den meisten der erwähnten Methoden zur Anwendung kommen müssen, wenn grössere Genauigkeit angestrebt wird. — Man schreibt vor, die salzsaure Lösung des betreffenden Niederschlages mit Weinsäure oder Citronensäure und dann mit Ammon zu versetzen, und nun die klare Flüssigkeit mit Magnesiamixtur zu fällen. Leider fallen die Resultate auch hier nicht ganz befriedigend aus, weil zunächst mit der phosphorsauren Ammonmagnesia leicht basisch weinsaure oder citronensaure Magnesia sich abscheidet, und weil geringe Mengen phosphorsaurer Ammonmagnesia in der viel weinsaures oder citronensaures Ammon enthaltenden Flüssigkeit gelöst bleiben. Der erstere Umstand hat manche Chemiker veranlasst, den so erhaltenen Niederschlag gar nicht zu wägen, sondern mit Uran zu titriren, aber auch in diesem Falle bleibt noch die zweite Fehlerquelle übrig.

2) Maassanalytische Methoden.

§ 191. Dieselben beruhen alle auf der Anwendung von essigsaurem Uranoxyd zur Titrirung und des gelben Blutlaugensalzes als Indicator.

Glatt und richtig verläuft jedoch die Titrirung nach dem zeitherigen Verfahren nur dann, wenn die Phosphorsäure an Alkalien oder Magnesia gebunden ist; dagegen bringt die Anwesenheit von Eisenoxyd, Thonerde und auch von Kalk Schwierigkeiten mit sich, welche zu ihrer Ueberwindung besondere Modificationen des Verfahrens erheischen.

Während also im ersteren Falle die Resultate vollkommen genügend sind, und die Analyse bald beendet ist, findet man im zweiten Falle gewöhnlich zu wenig, selten zu viel Phosphorsäure.

Das Verfahren, welches bei Anwesenheit von Eisenoxyd, Thonerde und Kalk zur Phosphorsäuretitrirung angewendet wird, ist beim Beginne in der Art verschieden, als entweder sämmtliches Eisenoxyd sammt Thonerde mit einem aequivalenten Theile Phosphorsäure durch überschüssiges essigsaures Natron, oder durch Zusatz von Natron oder Kali bis zur alkalischen und dann von Essigsäure bis zur stark sauren Reaction, mit oder ohne gleichzeitige Erwärmung abgeschieden und gewogen, und in dem Filtrate die übrige Phosphorsäure durch Uran titrirt wird, — oder aber, dass man durch zugesetzte Citronensäure das Niederfallen des phosphorsauren Eisenoxyds etc. zu verhindern sucht. Dieses letztere wird allerdings auch erreicht, wenn der Zusatz ein genügender war, aber die Citronensäure übt ausserdem verschiedene Wirkungen aus, die nichts weniger als förderlich für die Richtigkeit der Analyse sind. — Zu ihrem Verständniss ist z. B. nur darauf aufmerksam zu machen, dass, wenn man in einem Probirröhrchen durch Zusatz von einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung zu sehr verdünnter Uranlösung die bekannte rothbraune

Färbung, die als Endreaction dient, hervorgebracht wird, und man nun einige wenige Tropfen einer Lösung von citronensaurem Ammon zusetzt, nach kurzer Frist ein Verschwinden der Färbung beobachtet wird, und dass nachher eine ziemlich beträchtliche Menge von Uranlösung zugesetzt werden muss, um die Reaction wieder zu erzeugen. Demnach wird die Gegenwart von citronensaurem Ammon in einer durch Uran zu titrirenden Flüssigkeit in der Art wirken, dass bis zum Eintreten der Reaction mehr Uran gebraucht wird, als der vorhandenen Phosphorsäure entspricht, dass also zu viel Phosphorsäure gefunden wird.

Die umgekehrte Wirkung bringen jedoch stärkere Säuren und somit auch Citronensäure hervor, wenn dieselben — wie es eben in einer durch Essigsäure sauren Flüssigkeit gar nicht zu vermeiden ist — in freiem Zustande vorhanden sind, und zwar deshalb, weil sie phosphorsaures Uranoxyd lösen und somit eine Reaction auf Ferrocyankalium stattfinden kann, ohne dass essigsaures Uranoxyd in wirklichem Ueberschuss vorhanden ist.

Es geht hieraus hervor, dass zugesetzte Citronensäure eine verschiedene Wirkung ausübt, je nachdem sie ganz an Ammon gebunden oder in freiem Zustande in der Flüssigkeit ist. Ist freie Citronensäure neben citronensaurem Ammon vorhanden — und es hängt dieses und das gegenseitige Verhältniss beider von der Menge des vorhandenen Ammons und der zugesetzten Essigsäure ab — so werden beide Wirkungen sich zum Theil aufheben können und das Resultat dadurch ein scheinbar richtiges werden.

Es bleibt nun noch übrig, von den oben kurz berührten Erscheinungen zu sprechen, welche bei Gegenwart von Kalk eintreten können.

Wenn man bei der Analyse eines eisenhaltigen Phosphorites, durch essigsaures Natron oder durch Natron und Essigsäure, das phosphorsaure Eisenoxyd kalt abgeschieden und filtrirt hat, so wird man finden, dass sich beim Erwärmen das klare Filtrat meistens wieder von Neuem trübt. Manche Chemiker waren geneigt, diese zweite Trübung ebenfalls für phosphorsaures Eisenoxyd oder phosphorsaure Thonerde zu halten, und schrieben daher von vorn herein vor, die Abscheidung des phosphorsauren Eisenoxyds durch Wärme zu unterstützen und erst nach dem Erwärmen abzufiltriren. — Aber dieser zweite, beim Erwärmen eintretende Niederschlag ist grösstentheils phosphorsaurer Kalk, welcher sich unter diesen Umständen unlöslich abscheidet. In der That kann man dieselbe Erscheinung beobachten, wenn man reinen, frisch gefällten, phosphorsauren Kalk in Essigsäure löst, mit Wasser verdünnt und nun erhitzt. Auch in diesem Falle findet eine Trübung, eine Abscheidung von unlöslichem phosphorsaurem Kalke statt, und nur durch sehr starke Verdünnung mit Wasser und Zusatz von viel Essigsäure kann sie vermieden werden. Dieselben Erscheinungen wiederholen sich nun unter der Hand des Chemikers, wenn er die Lösung eines Phosphorits mit Uran titrirt

und zwar in um so höherem Grade, je länger die Titrirung dauert. Es entgeht alsdann der abgeschiedene phosphorsaure Kalk der Zersetzung mit essigsaurem Uranoxyd und das Resultat davon ist, dass zu wenig Phosphorsäure gefunden wird.

In der That haben viele Chemiker die Thatsache, dass die Urantitrirung der Phosphorite ungeuaue, beziehungsweise zu niedrige Resultate giebt, bestätigt, und die bei den Phosphoritanalysen angestellten Versuche haben diese Thatsache zur Anschauung gebracht. Wenn hier und da ein anscheinend günstiges Resultat erzielt wurde, so dürfte das nur darin seine Erklärung finden, dass die vorhandenen Fehlerquellen in verschiedenem Sinne sich geltend machten, dass z. B. die Differenz, welche citronensaures Ammon bewirkte, durch die Differenz, welche die theilweise Abscheidung des phosphorsauren Kalkes beim Erhitzen entstehen liess, bis zu einem gewissen Grade ausgeglichen wurde.

Betrachtet man somit die verschiedenen, bis heute angewandten Bestimmungsweisen, so kommt man zum Schlusse, dass von allen Verfahrungsarten nur die Molybdänmethode eine ganz allgemeine Anwendung finden kann und völlig genaue Resultate liefert, und daher als wissenschaftliche Methode in erste Linie gestellt werden muss. Alle anderen genannten Methoden, seien sie gewichts- oder maassanalytisch, werden bei Gegenwart von Eisenoxyd oder Thonerde entweder ungenau oder umständlich.

b) Specielle Analyse der Phosphorite.

1) Methode der Auflösung.

§ 192. Von den gebräuchlichen Säuren sind Chlorwasserstoff, Salpetersäure und Schwefelsäure in Vorschlag und Anwendung gekommen.

Concentrirte kochende Salzsäure löst die phosphorsauren Verbindungen der Phosphorite vollständig auf, und, im Falle die Substanz sehr fein gepulvert war, ist in dem ungelösten weissen Rückstande keine Phosphorsäure mehr enthalten. Zugleich geht aber auch alles vorhandene Eisenoxyd und viel Thonerde in Lösung, und deshalb ist die Anwendung von Salzsäure als Lösungsmittel in den Fällen nicht räthlich, wo bei den später vorzunehmenden Operationen grössere Mengen Eisenoxyd und Thonerde störend sein können.

Kochende, verdünnte oder concentrirte Salpetersäure löst die Phosphorite nicht ganz so vollständig auf. Der Rückstand enthält noch merkliche Mengen von Phosphorsäure, namentlich wenn der Phosphorit nicht äusserst fein gerieben war. Dagegen bleibt der grössere Theil des Eisenoxyds ungelöst. — Dieses Lösungsmittel ist daher trotz der Versicherung von *Birnbaum* und *Chojnacki* nicht anwendbar, wenn eine genaue Analyse beabsichtigt wird.

Wird der Phosphorit fein gepulvert mit Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, dann zur Trockne verdampft, hierauf das Ganze eine Stunde

lang auf 140° erhitzt und nun der trockne Rückstand mit Salpetersäure, der das gleiche Volum Wasser zugesetzt ist, behandelt, so bleibt der grösste Theil des Eisenoxyds zurück und sämmtliche Phosphorsäure geht in Lösung.

Verdünnte 5procentige Schwefelsäure, nach dem von *Graham* angegebenen Verfahren angewendet, liefert eine Lösung, welche verhältnissmässig nur sehr wenig Eisen enthält, und im Rückstande findet sich bei exactem Arbeiten nur etwa 0,1 % Phosphorsäure. Nur dann, wenn der Phosphorit nicht fein genug gerieben war, und beim Anrühren mit der Säure sich Gypsknöllchen gebildet haben, ist die Aufschliessung eine weniger vollkommene.

Es geht aus Vorstehendem hervor, dass man als Lösungsmittel dann mit Vortheil Salzsäure anwenden kann, wenn das Gelöstwerden des Eisens nichts schadet, wie z. B. bei der Molybdänmethode, — dagegen die Anwendung des *Graham*'schen Auflösungsverfahrens überall da anzurathen ist, wo man von Anfang an die Auflösung grösserer Mengen von Eisenoxyd und Thonerde vermeiden will, und wo es auf absolute Schärfe der Resultate nicht ankommt.

2) Methode der Analyse.

Was nun die specielle Analyse der Phosphorite betrifft, so ergiebt sich, wenn man das ins Auge fasst, was oben über die allgemeinen Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure bei Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde und Kalk gesagt wurde, dass von allen die Molybdänmethode die genauesten Resultate geben muss. Die Methode mit salpetersaurem Wismuthoxyd, ferner die gewichtsanalytische Uranmethode und fast alle anderen oben erwähnten Gewichtsmethoden liefern nur annähernde Werthe, und sind dabei noch, wenn man den Versuch macht, die Fehlerquellen zu corrigiren, ebenso umständlich, ja noch umständlicher als die normale Molybdänmethode.

Für das Bedürfniss des Handels und der Industrie macht sich aber vor allen Dingen die Forderung der Bequemlichkeit und schnellen Ausführbarkeit geltend. Man war deshalb vielfach bemüht, durch Maassanalyse dieses Ziel zu erreichen.

Die Schwierigkeiten, die sich dabei herausstellen, die Mittel, welche zu deren Beseitigung vorgeschlagen worden, sowie die Fehlerquellen, welche wiederum durch diese Mittel entstehen, sind oben bei Besprechung der Phosphorsäurebestimmung durch Urantitrirung schon erwähnt worden, und es müssen zur Ergänzung nur noch verschiedene Abänderungen der Methode zur Besprechung gelangen, die darauf hinzielen, durch passende Operationen vor und bei der Titrirung den Erfolg derselben zu sichern.

Vor allen Dingen muss ein Mittel gefunden werden, um wenigstens die Titrirung der an Kalk gebundenen Phosphorsäure sicher zu stellen.

Wenn man nun die Ursache dieser Unsicherheit, d. h. die sehr häufig eintretende Abscheidung eines Theiles des phosphorsauren Kalkes aus der essigsauren Lösung durch Einwirkung der Wärme, ins Auge fasst, so musste sich die Wahrscheinlichkeit aufdrängen, dass man das gewünschte Ziel wohl dadurch erreichen könne, wenn man bei der Urantitrirung in gerade umgekehrter Weise verfahren würde, d. h. wenn man eine gestellte Lösung von essigsaurem Uranoxyde unter den passenden Bedingungen mit der Phosphoritlösung titrirte, vorausgesetzt nämlich, dass vorher das phosphorsaure Eisenoxyd abgeschieden und in Rechnung genommen würde.

Denn da alsdann die Phosphoritlösung nicht für sich der Wirkung der Wärme ausgesetzt wird, da sie bis zuletzt einem freilich stets abnehmenden Ueberschusse von Uran sich gegenüber befindet, ist man berechtigt, auf eine vollkommen normale und glatte Zersetzung zu schliessen.

Zweckmässig verfährt man hierbei auf folgende Weise:

1) Man zerreibt den Phosphorit höchst fein und wägt 5 Grm. ab. (Ein Glühen desselben ist von keinem bemerkenswerthen Vortheile.) Man misst 110 C.C. verdünnte 5procentige Schwefelsäure ab, und zerreibt den Phosphorit mit etwa 10 und nach 5 Minuten mit weiteren 10 C. C. dieser Säure in einer Porzellanreibschale mit Ausguss, bis das Ganze einen dicklichen zarten Brei darstellt. Man verdünnt dann mit wenig Wasser, lässt etwas absitzen, giesst vorsichtig die Flüssigkeit mit den suspendirten Theilen in einen $^1/_4$ Literkolben ab, zerreibt die auf dem Boden des Mörsers gebliebenen gröberen Pulvertheile nochmals, zuerst für sich, dann mit verdünnter Säure, bis zuletzt alles Pulver in dieser Weise aus dem Mörser in das Kölbchen geschlämmt worden ist. Man giesst den Rest der 110 C.C. verdünnter Schwefelsäure noch zu und lässt unter Zusatz von noch etwa 80 C.C. Wasser unter öfterem Umschwenken 4 Stunden (oder länger) stehen. Nach jedem Umschwenken spritzt man das an den Wänden Hängengebliebene mit etwas Wasser ab.

Nach etwa 4stündiger Einwirkung füllt man bis zur Marke von 250 C.C. mit Wasser auf, schüttelt gut um und filtrirt die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben ab. Man nimmt mit einer Pipette 100 C.C. des Filtrates, lässt sie in einen Messkolben, der 200 C.C. fasst, fliessen, setzt Natronlauge bis zu deutlich alkalischer Reaction und darauf Essigsäure zu, bis man keine weitere Verringerung der Trübung wahrnimmt, verdünnt mit Wasser bis zu 200 C.C., schüttelt gut um und lässt, ohne zu erwärmen, sich absetzen. Man filtrirt durch ein kleines, trockenes Filter von bekanntem Aschengehalte die Flüssigkeit von dem in Essigsäure unlöslichen Niederschlage, der grossentheils phosphorsaures Eisenoxyd ist, in ein trockenes Kölbchen ab, und stellt dasselbe verkorkt zur Titrirung bei Seite mit der Bezeichnung halbstarke Lösung. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, so lange das Durchlaufende sauer reagirt.

Es ist selbstverständlich, dass das Auswaschwasser des Niederschlages nicht zu dem Filtrate gebracht werden darf, sondern weggeschüttet wird.

Man bedarf zur Analyse ferner:

1) eine Lösung von essigsaurem Natron,
2) eine Lösung von essigsaurem Uranoxyd,
3) eine Lösung von krystallisirtem phosphorsaurem Natron von bekanntem Gehalte. Die Bestimmung des Gehaltes dieser Lösung geschieht am sichersten durch Abdampfen von je 50 C.C. in einer Platinschale und starkes Glühen des Rückstandes. Die Titrestellung geschieht mittelst der Lösung in folgender Weise.

Man bringt 25 C.C. der Uranlösung in ein Becherglas, fügt 5 C.C. essigsaures Natron und 3 C.C. Essigsäure zu und stellt das Becherglas in ein Wasserbad mit kochendem Wasser. Man lässt nun aus einer Bürette von der Lösung des phosphorsauren Natrons so lange zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen auf einem weissen Porzellanteller, mit einigen Körnchen feingepulvertem Blutlaugensalz zusammengebracht, eben gerade aufhört, eine röthliche Färbung zu erzeugen. Es ist selbstverständlich, dass man nach jedem Zusatze aus der Bürette das Becherglas wieder in das kochende Wasser stellt und erst nach einigen Minuten prüft, — dass man ferner aus der Bürette so lange ohne Weiteres phosphorsaures Natron zufliessen lassen kann, als die Flüssigkeit selbst noch gelblich gefärbt ist.

Man berechnet nun aus der verbrauchten Menge des phosphorsauren Natrons die Menge von Phosphorsäure, welche 25 C. C. Uran entspricht.

Nach diesen Vorarbeiten schreitet man zur Beendigung der Analyse durch Titriren der Uranlösung mit der halbverdünnten Phosphoritlösung.

Man bringt demnach wieder 25 C. C. Uranlösung in das Becherglas, setzt 5 C. C. essigsaures Natron zu, stellt in kochendes Wasser und lässt aus der Bürette so lange die halbstarke Lösung zufliessen, bis — wie bei der Titrestellung — ein herausgenommener Tropfen mit Blutlaugensalz eben aufhört, eine sichtbare röthliche Färbung zu geben.

Die verbrauchten Cubikcentimeter der halbstarken Phosphoritlösung dividirt man durch 2, und erfährt so die Menge der ursprünglichen Phosphoritlösung, welche 25 C. C. Uran, oder der durch dieselben ausgedrückten Phosphorsäure entspricht. Man rechnet diese Cubikcentimeter Phosphoritlösung auf den darin gelösten Phosphorit um und erfährt durch einfachen Ansatz nun die Procente Phosphorsäure, die an Kalk gebunden waren und in der essigsauren Lösung titrirt worden sind (a).

Den Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd glüht man bis zum Verbrennen der Filterasche, wägt, rechnet die Menge Phosphorit aus, welche 100 C. C. der ursprünglichen Lösung entsprechen, und berechnet dann die Procente Phosphorsäure, die in der Form dieses Niederschlags bestimmt wurden (b).

Die Summe von a und b würde dann die Totalmenge Phosphorsäure

geben, wenn nicht erst eine kleine Fehlerquelle beseitigt werden müsste, welche in dem Volum des bei der Behandlung des Phosphorits mit verdünnter Schwefelsäure gebildeten Gypses, sowie der ungelösten Gangart, welche beide in dem $^1/_4$ Literkolben einen entsprechenden Raum einnehmen, ihren Grund hat.

Mit vollständig mathematischer Genauigkeit dieselbe auszurechnen, ist zwar deshalb nicht möglich, weil einige Factoren des Calcüls kaum zu ermitteln sind; aber annähernd wird das Ziel leicht erreicht, wenn man, im Falle der zur Analyse verwandte Phosphorit 5 Grm. beträgt und 30 % Phosphorsäure enthält, von den gefundenen Phosphorsäureprocenten 0,35 % in Abzug bringt.

Beinahe vermieden wird dagegen von vornherein der Fehler, so dass die Correction wegfällt, wenn man die Marke an dem $^1/_4$ Literkolben bei 253 C. C. anbringt, so dass dann, das Volum des Gypses und Rückstandes von 5 Grm. Phosphorit zu 3 C. C. gerechnet, gerade Raum für netto 250 C. C. Flüssigkeit bleibt.

Diese Methode wird vor der früheren, wenn letztere nämlich sorgfältig ausgeführt wird, keine bedeutenden Vortheile haben; denn gewöhnlich werden mehrere Titrationen ausgeführt: die erste giebt annähernde Resultate, und bei den folgenden kann man nun, um ein Ausfallen von phosphorsaurem Kalk zu vermeiden, sofort Uranlösung zufliessen lassen, bis der Sättigungspunkt beinahe erreicht ist.

Am einfachsten verfährt man zur Bestimmung der Phosphorsäure auf folgende Weise. 5 Grm. des fein gepulverten Phosphorits werden mit Salzsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbade erwärmt und dann zur Trockne gebracht, wodurch die ausgeschiedene Kieselsäure unlöslich wird. Der Trockenrückstand wird, nachdem er eine Stunde lang auf 140° erhitzt ist, mit Salpetersäure digerirt und durch Wasser auf $^1/_2$ Liter gebracht. Filtrirt, werden 50 C. C. mit Molybdänlösung versetzt und auf dem Wasserbade ca. 1 Stunde lang auf 50°, darauf $^1/_4$ Stunde lang stärker erwärmt, wodurch alle Phosphorsäure als gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium erhalten wird, mit dem dann wie angegeben weiter verfahren wird.

Wie die Phosphorite, werden auch die Koprolithe auf Phosphorsäure geprüft.

Bei dem Aufschliessen der Phosphorite mit Schwefelsäure ist es erforderlich, um die nothwendige Menge der Säure zu kennen, ausser der Phosphorsäure auch noch den in den Phosphoriten enthaltenen kohlensauren Kalk zu bestimmen, und geschieht dieses mit ca. 10 Grm. des fein gepulverten und bei 150° getrockneten Materials nach den bei Kohlensäure S. 143 angegebenen Methoden.

c. Analyse der Superphosphate, insbesondere Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure in denselben.

Die bekannte Thatsache, dass in den Superphosphaten die Menge der löslichen Phosphorsäure je nach der Bereitungsweise jener, langsam oder schneller, in grösserem oder geringerem Grade, abnimmt, und welche man mit dem Ausdrucke des Zurückgehens bezeichnet, hat zu vielfachen Versuchen Veranlassung gegeben, die Ursache dieser Zersetzung zu erklären und den Grad derselben zu bestimmen.

Was nun die Ursache betrifft, so suchte man dieselbe (wie z. B. *Ch. Graham*) darin, dass der saure phosphorsaure Kalk nach und nach eine gewisse Menge des im Superphosphate enthaltenen Eisenoxyds und der Thonerde, unter Ausscheidung von basischem Wasser, aufnehme und so aus einer löslichen sauren Verbindung in eine sog. neutrale und unlösliche übergehe.

Von Anderen wird die Sache in der Weise aufgefasst, dass sie annehmen, der saure phosphorsaure Kalk zersetze sich mit einer aequivalenten Menge von unaufgeschlossen gebliebenem, basisch phosphorsaurem Kalk nach der Gleichung $Ca_3(PO_4)_2 + CaH_4(PO_4)_2 = 4CaHPO_4$ zu sog. neutralem phosphorsaurem Kalk.

Nach *Erlenmeyer* gebraucht 1 Gewichtstheil saurer phosphorsaurer Kalk, $CaH_4(PO_4)_2 + H_2O$, zur vollständigen Lösung, 700 Gewichtstheile Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Durch eine geringere Menge Wasser wird eine grössere oder geringere Menge des Salzes in freie Phosphorsäure und in sich unlöslich abscheidenden, neutralen, phosphorsauren Kalk (Dicalciumphosphat) $CaHPO_4\ 2H_2O$ zerlegt. Bei solchen Superphosphaten, welche keine freie Phosphorsäure enthalten, kann die Menge der als Dicalciumphosphat unlöslich werdenden Phosphorsäure bis zu 8 % der als saurer phosphorsaurer Kalk vorhanden gewesenen Phosphorsäuremenge betragen. Das Auslaugen der Superphosphate auf dem Filter liefert danach nur dann richtige Resultate, wenn ausser dem sauren phosphorsauren Kalk noch hinreichend freie Phosphorsäure vorhanden ist, um die erwähnte Zersetzung zu verhindern. Auch die Digestionsverfahren können daher bei Superphosphaten, welche keine freie Phosphorsäure enthalten, nur dann richtige Resultate geben, wenn die 700fache Gewichtsmenge Wasser zum Auslaugen verwendet wird. Und selbst in diesem Falle fragt es sich, ob nicht doch zum Theil die erwähnte Zersetzung eintritt und dementsprechend Dicalciumphosphat gebildet wird.

Es ist möglich, ja wahrscheinlich, dass jeder der drei Processe eintreten kann, oder — je nach den Umständen — dass alle drei zugleich zur Wirkung kommen. Welche Ansicht man aber auch über die Natur der Verbindung, in welcher die zurückgegangene Phosphorsäure enthalten ist, hegen mag, so viel steht fest, dass diese Verbindung leichter löslich ist, als der basisch phosphorsaure Kalk der Phosphorite, soweit der-

selbe noch unaufgeschlossen in den Superphosphaten enthalten ist, und es erklärt sich so einestheils die Thatsache, dass die Wirkung der Superphosphate nicht blos von der Menge der wirklich im Augenblick der Anwendung löslich vorhandenen Phosphorsäure abhängt, sondern auch, dass die zurückgegangene Säure — mehr als einer entsprechenden Menge unaufgeschlossenem Phosphorit entsprechen würde — an der Wirkung theilnimmt, und dass deshalb der Wunsch der Düngerfabrikanten, diese zurückgegangene Säure bestimmen zu können und ihr demzufolge einen Platz in der Werthbestimmung der Superphosphate zu sichern, eine volle Berechtigung hat, umsomehr als sowohl die freie Phosphorsäure als auch der saure phosphorsaure Kalk des Superphosphats im Boden ganz oder zum Theil in ähnliche unlösliche aber leicht zersetzbare, oder von den Pflanzen leicht assimilirbare Verbindungen übergehen muss. Dadurch, dass der Werth eines Superphosphates bis jetzt nach der Menge der in Wasser löslichen Phosphorsäure bestimmt wird, ist der Fabrikant genöthigt, $^{1}/_{4}$ Schwefelsäure mehr anzuwenden als nöthig ist, um sauren phosphorsauren Kalk zu bilden, und er verkauft dadurch in der That die Phosphorsäure im freien Zustande. Der wirkliche Werth des Superphosphates ist dadurch nicht vergrössert, der Preis desselben aber durch den unnöthigen Mehrverbrauch an Schwefelsäure vertheuert.

Es sind daher von verschiedenen Chemikern Vorschläge in Betreff dieser Aufgabe gemacht worden, welche alle darauf hinzielen, die zurückgegangene Phosphorsäure entweder in Gemeinschaft mit der löslichen, oder für sich (nach vorausgegangener Auslaugung der löslichen Phosphorsäure) mittelst schwacher Lösungs- und Zersetzungsmittel, welche wohl auf die Verbindung der zurückgegangenen, nicht aber in bedeutendem Grade auf den natürlichen Phosphorit einwirken, abzuscheiden und zu bestimmen.

Die in den Superphosphaten enthaltene Gesammt-Phosphorsäure, die wir mit S bezeichnen wollen, addirt sich

1) aus der in Wasser löslichen = a,
2) aus der zurückgegangenen = b,
3) aus der unaufgeschlossenen = c,

so dass wir die Gleichung $a + b + c = S$ bilden und aus drei bekannten Werthen den vierten unbekannten berechnen können.

Bezüglich der Analyse der Superphosphate muss nun die Frage über die mögliche Ausdehnung derselben zunächst ins Auge gefasst werden, und wir unterscheiden fünf verschiedene Fälle, nämlich

1) die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure (a),
2) die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure (b),
3) die Bestimmung der Summe der löslichen und zurückgegangenen Phosphorsäure (a + b),
4) die Bestimmung der unaufgeschlossenen Phosphorsäure (c),

5) die Bestimmung der Menge von a, von b und von c, und demnach auch die der Gesammtphosphorsäure (S).

1) *Bestimmung der löslichen Phosphorsäure.*

10 bis 20 Grm. Superphosphat werden im Mörser mit kaltem Wasser zerrieben, und die Flüssigkeit in einen Literkolben abgegossen. Mit den gröbern Theilen wird das Zerreiben und Abschlämmen so oft wiederholt, bis alles in den Kolben gebracht ist. Man lässt unter öfterem Umschütteln $^1/_2$ Stunde stehen, füllt bis zur Marke auf, filtrirt und benutzt 100 C.C. des Filtrates zur Phosphorsäurebestimmung. Bei Thonerde und eisenfreien Superphosphaten kann die Phosphorsäure mit Uranlösung titrirt oder als phosphorsaure Magnesia bestimmt werden. Einfacher möchte es aber sein, auch in diesem Falle die beim Phosphorit beschriebene Molybdänmethode anzuwenden. Der auf dem Filter bleibende unlösliche Rückstand kann noch zur Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure benutzt werden. In diesem Falle muss er vollständig mit Wasser ausgewaschen und getrocknet werden.

2) *Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure.*

a) Directe.

Man lauge 2 Grm. Superphosphat mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Dann breite man vorsichtig das Filter auf einer Glasplatte aus, fülle 100 C. C. Lösung von citronensaurem Ammon von 1,09 spec. Gew. in ein kleines Spritzglas und spüle nun damit den Auswaschrückstand vollständig in einen Porzellanmörser mit Ausguss, lasse darin die gröberen Theile sich auf dem Boden sammeln und giesse die Flüssigkeit in ein Kölbchen vorsichtig ab.

Man zerreibt nun den im Porzellanmörser gebliebenen Auslaugerückstand zu einem höchst feinen Brei und bringt ihn mit der noch übrigen Lösung von citronensaurem Ammon in das Kölbchen. Man lässt darin unter sehr häufigem Schütteln bei 30—40° C. $^1/_2$ Stunde stehen und filtrirt alsdann ab. Den Filterrückstand wäscht man 2—3mal mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und citronensaurem Ammon von 1,09 spec. Gew. aus, verdampft die Flüssigkeit nebst Waschwasser in einer Platinschale, erhitzt den trockenen Rückstand nach und nach stärker und äschert zuletzt nach Zusatz von kohlensaurem Natron bei voller Glühhitze ein, indem man, erforderlichenfalls, von Zeit zu Zeit kleine Mengen Salpeter zusetzt. Man kann auch, wie bei der Bestimmung der löslichen Phosphorsäure angegeben ist, den ausgelaugten trockenen Rückstand zur Ermittelung der zurückgegangenen Phosphorsäure benutzen und verwendet in diesem Falle 2 Grm. davon.

Nach dem Erkalten übergiesst man mit wenig Wasser, erwärmt im Wasserbade, spült in ein Abdampfschälchen und behandelt den kleinen Rest von phosphorsaurem Kalk, der noch in der Schale hängt, mit einigen

Tropfen verdünnter Salpetersäure — wenn man nach der Molybdänmethode arbeiten will, — oder mit verdünnter Schwefelsäure, wenn die Titrirung mit Uran angewendet werden soll. Für den ersteren Fall verfolge man das gewöhnliche Verfahren. Wenn dagegen mit Uran titrirt werden soll, verfahre man in nachstehender Weise.

Zu der in der Porzellanschale befindlichen Wasserlösung des Glührückstandes spritze man zunächst mit der Spritzflasche das Restchen aus der Platinschale, löse nöthigenfalls mit einigen Tropfen Salzsäure den letzten Rest Unlösliches in derselben, und bringe in die Abdampfschale so viel verdünnte Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit nicht mehr aufbraust und stark sauer reagirt. Man verdampft nun zur Entfernung der salpetrigen und Salpetersäure etc. zur Trockne, zerreibt den Rückstand mit 40 C. C. verdünnter Schwefelsäure von 5% höchst fein, bringt in ein Kölbchen, das bis zur Marke 100 C. C. fasst, und digerirt nach Zufügung von 40 C. C. Wasser unter öfterem Umschwenken etwa 4 Stunden lang. Man füllt nun bis zur Marke mit Wasser auf und filtrirt in ein trockenes Kölbchen ab. Von dem Filtrate nimmt man 75 C.C. und behandelt nun wie bei der Analyse des Phosphorits vorgeschrieben, indem man das phosphorsaure Eisenoxyd abscheidet, das Volum der Flüssigkeit auf 150 C. C. bringt und nach dem Filtriren zur Titrirung von 25 C.C. Uran verwendet. Sollte die in der Flüssigkeit enthaltene zurückgegangene Phosphorsäure zur Titrirung von 25 C. C. Uran nicht ausreichend sein, so vollendet man die Titrirung mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron von bekanntem Gehalte und zieht dann die derselben entsprechende Phosphorsäure von der Phosphorsäure ab, welche durch 25 C. C. Uranlösung repräsentirt wird.

Welchen Weg man aber auch eingeschlagen haben mag, so ist diese directe Bestimmungsmethode deshalb eine unangenehme, weil das Eindampfen und Einäschern der 100 C. C. citronensaures Ammon enthaltenden Flüssigkeit eine mühevolle und zeitraubende Arbeit ist, und es bietet daher die indirecte Bestimmung schon deshalb Vortheile dar.

b) Indirecte Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure.

Man verfahre zur indirecten Bestimmung in nachfolgender Art.

Man wäge zweimal je 2 Grm. Superphosphat ab und lauge jede Portion wie vorgeschrieben mit Wasser vollkommen aus, oder man benutze zwei gleiche Gewichtsmengen des bei der Bestimmung der löslichen Phosphorsäure bleibenden Rückstandes.

In dem einen Auslaugerückstande bestimme man die unaufgeschlossene und zurückgegangene Phosphorsäure (b + c) zusammen, entweder nach der Molybdän- oder der neuen Uranmethode, und reibe denselben im letzteren Falle mit 50 C. C. fünfprocentiger Schwefelsäure sehr fein ab, indem man im Uebrigen wie bei der Phosphoritanalyse verfährt.

Den zweiten Auslaugerückstand behandle man zur Entfernung der

zurückgegangenen Phosphorsäure, wie es vorhin bei der directen Bestimmung der zurückgegangenen Säure angegeben wurde, mit citronensaurem Ammon, schütte aber die so erhaltene Lösung der zurückgegangenen Phosphorsäure weg, und bestimme dagegen in dem Rückstande der Behandlung mit citronensaurem Ammon, nach dem Glühen desselben mit etwas kohlensaurem Natron, die Phosphorsäure wie bei der Phosphoritanalyse angegeben.

Man erfährt so die Menge der nicht aufgeschlossenen Phosphorsäure (c), und indem man von der zuerst bestimmten Grösse (b + c) die zuletzt bestimmte (c) abzieht, erfährt man die zurückgegangene Phosphorsäure (b).

Es erfordert allerdings dieses Verfahren zwei Analysen, ist aber deshalb viel angenehmer, weil dem Rückstande hier nur eine geringe Menge citronensaures Ammon anhaftet und diese beim Einäschern sich nicht so unbequem bemerklich macht, als beim Arbeiten mit dem Auszuge selbst. Ausserdem erfährt man hierbei noch die Menge der unaufgeschlossenen Phosphorsäure und hat demnach mit der Kenntniss der in Wasser löslichen Phosphorsäure, die selbstverständlich vorausgesetzt wird, alle Daten, um die ganze Constitution des Superphosphats überblicken zu können.

Man kann auch die unaufgeschlossene und zurückgegangene Phosphorsäure in dem ausgelaugten Superphosphat folgendermaassen bestimmen. Man löst in Salpetersäure oder in Salzsäure, unter nachfolgendem Abdampfen und Erhitzen auf 140° und Lösen in Salpetersäure. Nach dem Filtriren wird mit Ammoniak gefällt, mit Essigsäure übersättigt und das gefällte phosphorsaure Eisenoxyd abfiltrirt und bestimmt. In dem Filtrate wird der Kalk durch oxalsaures Ammonium beseitigt, und in der vom oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit die unlösliche und zurückgegangene Phosphorsäure mit Magnesiamischung bestimmt.

Ein gleiches Quantum ausgelaugtes Superphosphat wird mit citronensaurem Ammonium extrahirt, der Rückstand ausgewaschen und in demselben dann auf gleiche Weise die unaufgeschlossene Phosphorsäure ermittelt. Aus der Differenz ergiebt sich die Menge der zurückgegangenen Phosphorsäure.

3) *Die gemeinsame Bestimmung* der löslichen und zurückgegangenen Phosphorsäure bietet ganz ähnliche Unannehmlichkeiten, wie die directe Bestimmung der zurückgegangenen Säure dar. Es erscheint wohl als das einfachste, das Superphosphat geradezu mit citronensaurem Ammon zu behandeln, und die hierbei in Lösung gehende Phosphorsäure zu bestimmen. Allein es lässt sich ein solches Verfahren bei näherer Prüfung schon aus dem Grunde nicht rechtfertigen, weil das neutrale citronensaure Ammon, beim Zusammentreffen mit saurem phosphorsaurem Kalk, eine gewisse Menge saures citronensaures Ammon bilden und dieses dann auf den unaufgeschlossenen phosphorsauren Kalk

in höherem Grade zersetzend wirken würde, so dass die beabsichtigte Bestimmung zu hoch ausfiele.

Um richtige Resultate zu erhalten, müsste man das Superphosphat jedenfalls zuerst mit Wasser auslaugen, dann den Rückstand, wie angegeben, mit citronensaurem Ammon behandeln. Beide Filtrate könnte man vereinigen und nach Zerstörung des citronensauren Ammons die Phosphorsäure bestimmen. Aber auch hier ist es bequemer, den indirecten Weg einzuschlagen.

Aus der Gleichung $S = a + b + c$ ergiebt sich: $(a + b) = S - c$.

Demnach bestimmt man zunächst die Gesammtphosphorsäure $= S$ und die unaufgeschlossene $= c$ und findet aus der Differenz beider den Werth der Summe der löslichen und zurückgegangenen $(a + b)$.

Die Bestimmungen, welche demnach zur vollständigen Kenntniss eines Superphosphats nothwendiger Weise ausgeführt werden müssen, und welche ohne grosse Unbequemlichkeit sich ausführen lassen, sind:

die Gesammtphosphorsäure $= S$,
die lösliche Phosphorsäure $= a$,
die unaufgeschlossene $= c$,

und hieraus berechnet sich der Werth der zurückgegangenen (b) nach der Formel

$$b = S - (a + c).$$

Schliesslich sei noch erwähnt, dass der Vorschlag gemacht wurde, die Constitution der Superphosphate dadurch festzustellen, dass man einestheils die Gesammtphosphorsäure, anderntheils die Schwefelsäure und den Kalk bestimmt und hieraus die Menge von möglicherweise zersetztem basisch phosphorsaurem Kalk berechnet. Selbstverständlich bedarf ein solches Verfahren noch der Vervollständigung durch Bestimmung des Eisenoxyds, der Thonerde und der Alkalien, und ist dann jedenfalls weit mühevoller, als die oben angegebene Methode mit citronensaurem Ammon.

Es wird nicht schwer sein, nach dem Mitgetheilten die übrigen im Handel vorkommenden Düngesubstanzen auf ihren Werth zu prüfen, da die hierbei zur Anwendung kommenden Methoden von den beschriebenen um Nichts abweichen. Zu diesen, hier nicht besonders erwähnten Substanzen gehören: gefällter phosphorsaurer Kalk, Knochenasche, Knochenkohle, Knochenmehl, Poudrette etc.

Erster Anhang.

Ueber die aräometrischen Bestimmungsmethoden.

Unter den physikalischen Eigenschaften, aus welchen man auf die chemische Beschaffenheit mancher Körper schliessen kann, ist die häufigst benutzte das specifische Gewicht, d. h. das Gewicht eines Stoffes, verglichen mit dem Gewichte eines andern von demselben Rauminhalte. Besonders sind es Stoffe von tropfbar flüssiger Gestalt, bei deren Prüfung die Beachtung des specifischen Gewichts von Wichtigkeit, und als Gehaltsbestimmungsmittel vielfach gebraucht ist. Man vergleicht ihr Gewicht, wie bekannt, gewöhnlich mit dem gleichgrossen Volum destillirten Wassers.

Alle Flüssigkeiten, bei welchen die Bestimmung des specifischen Gewichtes als Gehaltsprobe soll angewandt werden, müssen die Vorbedingung erfüllen, dass die Art der Bestandtheile bekannt ist und nicht fremde auf ihr specifisches Gewicht einwirkende Stoffe darin enthalten sind. Die qualitative chemische Prüfung muss also vorausgehen, oder man muss sich von dieser Bedingung auf andere Weise überzeugt haben.

Die häufigst zu solchen Proben benutzten, weil bequemsten, obschon weniger genauen Instrumente sind die sog. Aräometer oder Senkwagen. Neben diesen möchte hier nur noch ein anderer, sehr leicht herstellbarer Apparat anzuführen sein.

Das sogenannte Tausendgranfläschchen ist eine kleine Glasflasche, gewöhnlich mit etwas engem Halse, an welchem eine Marke angebracht ist, und zuweilen einer zweiten Oeffnung zum Austreten der Luft beim Einfüllen von Flüssigkeit, oder mit abgeschliffenem Rande, der mit einer abgeschliffenen Glasplatte gut verschlossen werden kann, oder endlich mit conischem und gut eingeschliffenem Propf versehen. Dieselbe fasst, genau bis zur Marke oder bis zum Rande eben voll gefüllt, 1000 Gewichtstheile destillirten Wassers von 4° C. Das heisst,

man theilt das Gewicht des davon aufgenommenen Wassers in 1000 Einheiten ein. Der Gewichte, welche diese Einheiten und die Multipla derselben darstellen, hat man aber mehr als 1000 im Vorrath, und ausserdem eine Tara für das leere Glas (und den Deckel). Der Gebrauch einer solchen vom Mechaniker fertig gelieferten Einrichtung ist sehr leicht einzusehen. Beim Abwägen des mit irgend einer Flüssigkeit gefülltes Glases ergiebt das gefundene Gewicht unmittelbar das spec. Gewicht der Flüssigkeit, d. h. man erfährt, wie viel sie wiegt, wenn das ihr gleichgrosse Volumen destillirten Wassers 1000 wiegt.

Will man auf den Vortheil der Entbehrlichkeit jeder Rechnung verzichten, so kann zu diesem Verfahren ein jedes Gläschen dienen, das auf eine der oben angegebenen Arten der Bedingung entspricht, sich genau bis zu einem gewissen Punkte füllen zu lassen. Man tarirt es leer und gut getrocknet, und merkt sich dann (am einfachsten durch Einschreiben mit dem Diamant auf dem Glase selbst) das Gewicht an Wasser von einer bestimmten mittleren Temperatur, das es fasst. Nach dem Füllen und Abwägen mit irgend einer andern Flüssigkeit ist nun noch die Zurückführung des Gewichtes auf die = 1000 zu setzende Einheit des Wassers durch eine kleine Rechnung vorzunehmen. Das Gewicht des Wassers, welches das Glas fasst, sei m, das von Weingeist z. B. m — n, so ist

$$m : (m - n) = 1000 : x,$$

oder

$$x = \frac{(m - n) \times 1000}{m}.$$

Sehr genau lässt sich das spec. Gewicht mit dem Pyknometer von *Sprengel* (Fig. 131) bestimmen. Dasselbe besteht aus dem mit eingeschmolzenem Thermometer versehenen Glasgefäss, welches in die beiden Capilarröhrchen *a* und *b* ausläuft. *a* ist ungefähr $^1/_2$ mm, *b* $^1/_4$ mm weit. Das letztere kann mit dem rechtwinkelig gebogenen und aufgeschliffenen Glasrohr in Verbindung gesetzt werden. Wird dann *a* in die Flüssigkeit getaucht, während an dem mit *b* verbundenen Rohre gesaugt wird, so füllt sich der Glaskörper sammt den beiden Capillarröhren mit der Flüs-

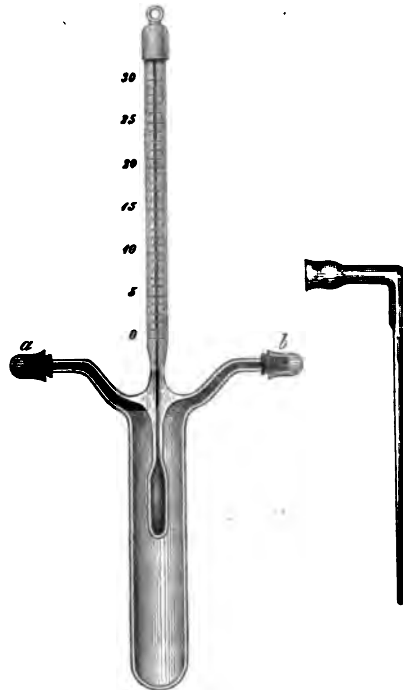


Fig. 130.

sigkeit. Taucht man alsdann den Apparat so tief wie möglich in Wasser von der verlangten Temperatur, bei der das spec. Gewicht bestimmt werden soll, so bleibt die engste Capillarröhre mit der Flüssigkeit gefüllt, aus der weiten Röhre tritt jedoch Flüssigkeit aus, oder dieselbe tritt in das Rohr zurück, je nachdem die Temperatur höher oder niedriger wird. An *b* ist eine Marke angebracht, bis zu welcher die Flüssigkeit reichen muss. Man erreicht den Stand derselben sehr leicht, wenn die Flüssigkeit über die Marke hinaus geht, indem man die Spitze mit Fliesspapier in Berührung bringt, welches den Ueberschuss aufsaugt. Reicht die Flüssigkeit nicht bis zur Marke, so hält man während der Abkühlung einen Tropfen derselben vor die Spitze und nimmt nachher den Ueberschuss fort. Um Verdunstung zu vermeiden, können, wie die Figur zeigt, die beiden Enden mit aufgeschliffenen Glashütchen verschlossen werden.

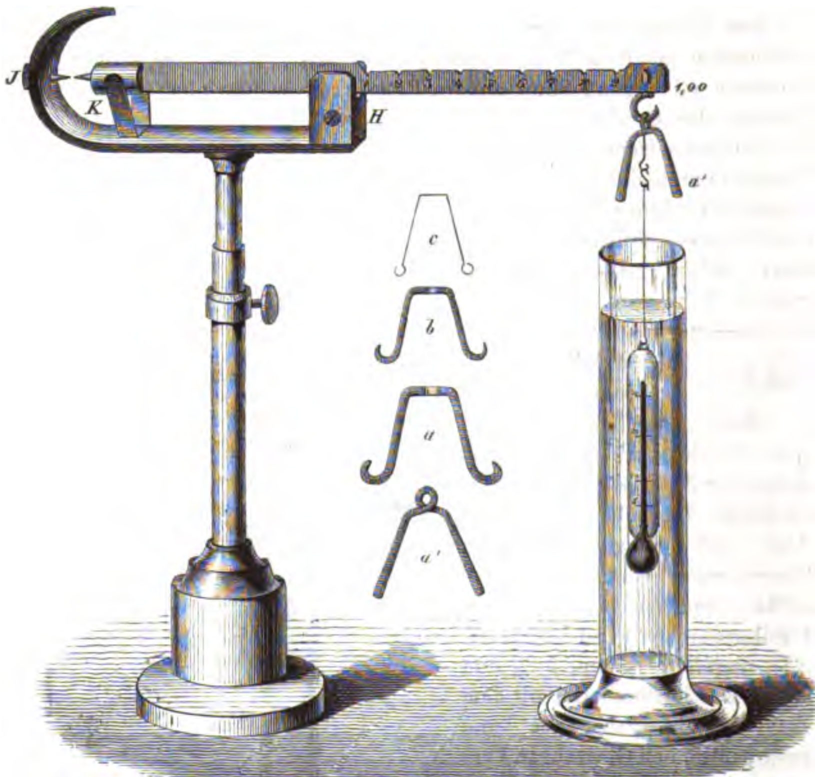


Fig. 131.

Sehr bequem zur spec. Gewichtsbestimmung von Flüssigkeiten ist die (Fig. 131) abgebildete *Mohr-Westphal*'sche Wage, welche sowohl für Flüssigkeiten die specifisch schwerer als Wasser, als auch für solche,

welche specifisch leichter als dieses sind, gebraucht werden kann. Der Wagebalken, welcher in dem Lager *H* ruht, ist ein ungleicharmiger Hebel, dessen rechte Seite in 10 gleiche Theile getheilt ist. Die entgegengesetzte Seite läuft in ein mit einer Spitze als Zunge versehenes Balancirgewicht aus. Der Senkkörper, an einem sehr dünnen Platindrahte befestigt, ist ein kleines Thermometer, mit einer Marke für die Normaltemperatur versehen. Wird derselbe an die Wage gehangen, so muss der Wagebalken horizontal liegen und die beiden Spitzen *K* und *J* sich gerade gegenüber stehen. Die Gewichte *a* und *a'* repräsentiren das Gewicht des vom Schwimmkörper verdrängten Wassers bei 15^0 und zeigt die Figur diesen Fall. Die Gewichte *b* und *c* sind $^1/_{10}$ resp. $^1/_{100}$ so schwer als *a*. Bei Flüssigkeiten, welche schwerer als Wasser sind, wird *a'* an die Balkenöse gehangen und *a*, *b* und *c* bis zur Gleichstellung von *J* und *K* in die Kerbe auf dem Wagebalken vertheilt. Hängt z. B. *a* bei 8, *b* bei 5 und *c* bei 1, so ist das spec. Gewicht der Flüssigkeit = 1,851. Bei specifisch leichteren Flüssigkeiten kommt das Gewicht *a'* nicht zur Anwendung, sondern nur die Gewichte *a*, *b* und *c* auf die eben angeführte Weise. Hängt z. B. *a* bei 7, *b* bei 9 und *c* bei 8, so ist das spec. Gewicht der Flüssigkeit = 0,798.

Die Aräometer gründen sich auf den physikalischen Lehrsatz, dass ein fester Körper, der in eine Flüssigkeit eingetaucht ist, so viel von seinem Gewichte verliert, als ein mit dem Körper gleichgrosses Flüssigkeitsvolumen wiegt. Taucht man irgend einen festen Körper in Flüssigkeiten ein, die nicht gleiches spec. Gewicht haben, so wird der feste Körper auch ungleich viel von seinem Gewichte verlieren, in der spec. schweren natürlich mehr als in der leichtern. Dies ist das Verhalten derjenigen Körper, die spec. schwerer sind als die betreffenden Flüssigkeiten, in welche man sie einsenkt, d. h. solcher, die völlig untersinken. Bei Körpern, die aber spec. leichter sind, d. h. solchen, die nicht ganz unterzutauchen vermögen, geschieht dem genannten Gesetz in etwas veränderter Gestalt Genüge. Ein solcher Körper wird, weil er begreiflich nicht mehr an Gewicht verlieren kann, als er hat — sein ganzes Gewicht verlieren — er wird schwimmen, d. h. theilweise wenigstens über die Flüssigkeitsoberfläche herausragen. Einsinken wird er so weit, bis er ein Flüssigkeitsvolumen verdrängt hat, das ein absolutes Gewicht hat, welches so gross wie sein eigenes ist.

Denkt man sich einen Körper, der ein Volum von 2 C. C. und ein absolutes Gewicht von 1 Grm. hat, so wird dieser in Wasser, weil 1 C.C. Wasser 1 Grm. wiegt, gerade zur Hälfte einsinken und zur Hälfte herausragen. In einer Flüssigkeit, die das doppelte spec. Gewicht von dem des Wassers hätte, würde er nur um den vierten Theil, in einer Flüssigkeit, von der 1 C.C. 0,75 Grm. wiegt, würde er zu $^2/_3$ einsinken und $^1/_3$ davon herausragen, oder mit andern Worten: in drei Flüssigkeiten,

deren spec. Gewichte sich verhalten wie 2 : 1 : $^3/_4$, verhielten sich die eingesunkenen Theile wie $^1/_4$: $^1/_2$: $^2/_3$. Das heisst: sie stehen im umgekehrten Verhältniss der spec. Gewichte der drei Flüssigkeiten.

Ein solcher Körper, vermittelst dessen man die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten aus der Tiefe seines Einsinkens in denselben bemessen will, muss begreiflich eine hierzu passende Form haben. Die gewöhnlichste ist ein cylindrischer hohler Glaskörper, unten in eine etwas beschwerte Kugel mündend, damit er sich vertical in Flüssigkeiten halte, und oben mit einer dünnen, in Grade eingetheilten, spindelförmigen Verlängerung versehen, um die Unterschiede des Einsinkens deutlich beobachten zu können. Körper der Art heissen Aräometer mit Scale (zum Unterschied der sog. Gewichts-Aräometer, die hier unbeachtet bleiben können).

Ein erstes Erforderniss für solche Instrumente ist, dass sie in allen Flüssigkeiten, für die sie bestimmt sind, weder ganz untersinken, noch mit der ganzen Scale herausragen. Das Wasser hat das spec. Gewicht = 1000, soll ein Aräometer hergestellt werden, das tauglich wäre zur Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten die schwerer als Wasser sind, sowie solcher die leichter sind, so müsste es im Wasser bis ungefähr die Mitte der Scale (durch passende Belastung der Kugel erreichbar) einsinken, etwas tiefer in leichtern und weniger tief in schwerern Flüssigkeiten, immer aber so, dass nur ein Theil der Scale herausragt, oder eingesenkt ist.

Ein Instrument, diesen Forderungen genügend, müsste eine sehr lange Scale haben, darum zerbrechlich und unbequem sein; deswegen hat man besondere Instrumente für die vorkommenden Flüssigkeiten die leichter als Wasser sind, und andere für jene die schwerer als Wasser sind.

Wenn oben gesagt worden, Scalenaräometer seien Apparate, mittelst deren man aus dem Volum des in einer Flüssigkeit einsinkenden Theils auf das spec. Gewicht der Flüssigkeit, in die man einsenkt, schliessen kann, so hat das nur beschränkte Richtigkeit, insofern als die wenigsten erkennen lassen, der wievielste Theil ihres ganzen Volums eingesunken ist, und der wievielste herausragt; sie leisten vielmehr nur den Dienst, dass sie ein ungleich tiefes Einsinken in verschiedenen Flüssigkeiten zeigen, ohne anzugeben, wie viel dies vom ganzen Volumen betrage.

Es giebt aber ein Instrument, das von *Gay-Lussac* construirte Volumeter, dessen Eintheilung so beschaffen ist, dass ein Grad gleich ist dem hundersten Theile des in Wasser eintauchenden Volums des Instrumentes. Der Punkt, bis wohin es in Wasser einsinkt, ist mit 100 bezeichnet, und aufwärts Grad 101, 102 u. s. w., abwärts 99, 98 u. s. w. aufgetragen. Sinkt es in einer Flüssigkeit a bis zu 120° ein, in b bis zu

90^0, so heisst das so viel: 120 Volumina a sind so schwer wie 100 Volumina Wasser, und 90 Volumina b so schwer wie 100 Volumina Wasser; a also hat das spec. Gewicht $= \frac{100}{120} = 0,833$, b $= \frac{100}{90} = 1,111$. Dieses Instrument, zwar eine kleine Rechnung nöthig machend, ist ein sehr schätzenswerthes, aber wenig in Gebrauch.

Eine andere Art Aräometer sind diejenigen, welche geradezu das spec. Gewicht der Flüssigkeiten angeben, in welche man sie eintaucht.

Dieselben haben nicht eine Gradeintheilung, d. h. die Spindel trägt nicht Abtheilungen von gleicher Höhe, sondern die Entfernungen der Theilstriche nach oben hin werden grösser, weil die Unterschiede des Einsinkens des Instruments für gleiche Unterschiede der spec. Gewichte bei spec. leichtern Flüssigkeiten grösser sind als bei schwerern. Dass dies so sein muss, wird deutlich aus folgender Ueberlegung: das Volumeter in Flüssigkeiten von 1,000 0,900 0,800 0,700 und 0,600 spec. Gew. eingetaucht, würde
darin einsinken bis zum Grad 100 111 125 142,8 166,6
weil $\frac{100}{111} = 0,9$, $\frac{100}{125} = 0,8$, $\frac{100}{142,8} = 0,7$, $\frac{100}{166,6} = 0,6$ ist; während also die Unterschiede der spec. Gewichte immer = 10 sind, wächst die Zahl der Grade, da die erste Differenz 11, die zweite 14, die dritte 17,8, die vierte 23,8 beträgt. Wollte man also bei einem solchen Instrumente anstatt der gleichgrossen Volumetergrade die unmittelbaren Angaben des spec. Gewichts anbringen, so wären

die Zahl 0,9 dahin zu setzen, wo der Theilstrich 111
- - 0,8 - - - - - - 125
- - 0,7 - - - - - - 142,8

steht, also in immer grösseren Entfernungen von einander.

Ganz ähnlich ist die Eintheilung des in England gebräuchlichen Aräometers von *Twaddle*. Es heissen die ungleichen Abschnitte der Spindel zwar Grade und es sind nicht die specifischen Gewichte, welchen sie entsprechen, beigeschrieben, doch gehören sie eben wegen der Constanz der Grade und der Zunahmen des spec. Gewichts in die gleiche Reihe mit den vorigen beiden Instrumenten.

Die Vorzüge des *Twaddle*'schen Instruments bestehen darin, dass es 1) für die Unterschiede der spec. Gewichte zwischen 1,000 und 2,000 zweihundert Grade enthält, also viel kleinere Schwankungen der Dichtigkeit von Flüssigkeiten angiebt, als die meisten anderen Aräometer.

Eine nothwendige üble Folge einer solchen genauern Eintheilung wäre freilich eine sehr lange Scale oder sehr niedrige Grade; beiden wird aber abgeholfen, indem das Ganze aus 5 verschiedenen Aräometern besteht, von welchen das erste z. B. die Grade $0^0 - 26^0$, das zweite 24^0 bis 60^0 u. s. w. enthält. Das ganze Feld der Grade bekommt so eine Länge

von etwa 60 cm; 2) weil die einzelnen Grade **constante Zunahmen** des spec. Gewichtes repräsentiren, kann man, unter Voraussetzung der Kenntniss des sehr einfachen Eintheilungsprincips, aus dem Ablesen eines Grades unmittelbar die entsprechende Dichtigkeit der Flüssigkeit ersehen. Das Eintheilungsprincip aber ist folgendes: das spec. Gewicht des Wassers wird zu 1000 gesetzt, jeder Dichtigkeitszunahme um 5 Einheiten entspricht ein Grad, also ist z. B.

1⁰ *Twaddle* = 1,005
2⁰ - = 1,010
7⁰ - = 1,035.

Es ist also der abgelesene Grad nur mit 5 zu multipliciren und die gefundene Zahl zu 1,000 zu addiren, um das specifische Gewicht der geprüften Flüssigkeit zu finden.

Es erwachsen aus dieser Eintheilung mancherlei Vortheile; z. B. eine Gallone (engl.) destillirten Wassers wiegt 10 Pfund (engl.), man erfährt durch Einsenken des *Twaddle*'schen Instruments in eine Lauge, eine Säure etc. leicht mit Hülfe der erwähnten Multiplication, wie schwer die Gallone dieser Flüssigkeit ist. Z. B. eine Säure von 50⁰ *Twaddle* hat das spec. Gewicht 1,250, die Gallone wiegt also $12\frac{1}{2}$ Pfund.

Oder ein Liter destillirten Wassers wiegt 1000 Grm., ein Liter einer Flüssigkeit von beispielsweise 20⁰ *Twaddle* wiegt 1100 Grm., nämlich 1000 Grm. + 20 × 5 Grm. u. s. w.

I. Folgende sind die der Scale von *Twaddle* entsprechenden specifischen Gewichte.

a. Grad *Twaddle*	b. Spec. Gewicht	a. Grad *Twaddle*	b. Spec. Gewicht	a. Grad *Twaddle*	b. Spec. Gewicht	a. Grad *Twaddle*	b. Spec. Gewicht
0	1,000	51	1,255	102	1,510	153	1,765
1	1,005	52	1,260	103	1,515	154	1,770
2	1,010	53	1,265	104	1,520	155	1,775
3	1,015	54	1,270	105	1,525	156	1,780
4	1,020	55	1,275	106	1,530	157	1,785
5	1,025	56	1,280	107	1,535	158	1,790
6	1,030	57	1,285	108	1,540	159	1,795
7	1,035	58	1,290	109	1,545	160	1,800
8	1,040	59	1,295	110	1,550	161	1,805
9	1,045	60	1,300	111	1,555	162	1,810
10	1,050	61	1,305	112	1,560	163	1,815
11	1,055	62	1,310	113	1,565	164	1,820
12	1,060	63	1,315	114	1,570	165	1,825
13	1,065	64	1,320	115	1,575	166	1,830
14	1,070	65	1,325	116	1,580	167	1,835
15	1,075	66	1,330	117	1,585	168	1,840
16	1,080	67	1,335	118	1,590	169	1,845
17	1,085	68	1,340	119	1,595	170	1,850
18	1,090	69	1,345	120	1,600	171	1,855
19	1,095	70	1,350	121	1,605	172	1,860
20	1,100	71	1,355	122	1,610	173	1,865
21	1,105	72	1,360	123	1,615	174	1,870
22	1,110	73	1,365	124	1,620	175	1,875
23	1,115	74	1,370	125	1,625	176	1,880
24	1,120	75	1,375	126	1,630	177	1,885
25	1,125	76	1,380	127	1,635	178	1,890
26	1,130	77	1,385	128	1,640	179	1,895
27	1,135	78	1,390	129	1,645	180	1,900
28	1,140	79	1,395	130	1,650	181	1,905
29	1,145	80	1,400	131	1,655	182	1,910
30	1,150	81	1,405	132	1,660	183	1,915
31	1,155	82	1,410	133	1,665	184	1,920
32	1,160	83	1,415	134	1,670	185	1,925
33	1,165	84	1,420	135	1,675	186	1,930
34	1,170	85	1,425	136	1,680	187	1,935
35	1,175	86	1,430	137	1,685	188	1,940
36	1,180	87	1,435	138	1,690	189	1,945
37	1,185	88	1,440	139	1,695	190	1,950
38	1,190	89	1,445	140	1,700	191	1,955
39	1,195	90	1,450	141	1,705	192	1,960
40	1,200	91	1,455	142	1,710	193	1,965
41	1,205	92	1,460	143	1,715	194	1,970
42	1,210	93	1,465	144	1,720	195	1,975
43	1,215	94	1,470	145	1,725	196	1,980
44	1,220	95	1,475	146	1,730	197	1,985
45	1,225	96	1,480	147	1,735	198	1,990
46	1,230	97	1,485	148	1,740	199	1,995
47	1,235	98	1,490	149	1,745	200	2,000
48	1,240	99	1,495	150	1,750		
49	1,245	100	1,500	151	1,755		
50	1,250	101	1,505	152	1,760		

Man nennt Aräometer der besprochenen Art solche mit rationeller Scale, zum Unterschiede von den nachfolgend beschriebenen »mit empirischer«, man könnte auch sagen mit willkürlicher Scale.

Unter diesen Aräometern sind die gebräuchlichsten die von *Beaumé* und *Beck*. Jeder der beiden Erfinder construirte zwei Aräometer: eines für Flüssigkeiten, die specifisch leichter als Wasser sind, und eines für specifisch schwerere. *Beaumé's* Eintheilung beruht auf folgenden Grundlagen. In einer Lösung von 1 Gewichtstheil Kochsalz und 9 Gewichtstheilen Wasser soll das für specifisch leichtere Flüssigkeiten bestimmte Instrument bis nahe zum untern Ende der Spindel eintauchen; der Punkt, bis wohin es eintaucht, heisst 0, der Punkt, bis zu welchem es in destillirtem Wasser eintaucht, heisst 10, der Zwischenraum zwischen beiden wird in 10 gleiche Theile, Grade, eingetheilt, und solche Grade, bis auf etwa 40 auf der Spindel aufwärts gehend, aufgetragen. Für specifisch schwerere Flüssigkeiten belastet er sein Instrument so, dass es in destillirtem Wasser bis beinahe zum obern Ende der Spindel eintaucht; eingesenkt in eine Flüssigkeit aus 15 Kochsalz und 85 Wasser sinkt es bis zu einem tiefer liegenden Punkte, den er Grad 15 nennt. Grade gleicher Grösse, wie zwischen 0 und 15, trägt er, bis zu etwa 70 abwärts gehend, auf der Spindel auf.

Beck's Aräometer, sowohl das für specifisch leichtere, als das für schwerere Flüssigkeiten, haben ihren Nullpunkt an der Stelle, bis zu welcher sie in destillirtem Wasser einsinken (bei dem einen liegt sie am obern, beim andern natürlich am untern Ende der Scale), und mit 30° wird der Punkt des für spec. leichtere Flüssigkeiten bestimmten Instruments bezeichnet, bis zu welchem es in einer Flüssigkeit von 0,850 spec. Gewicht untersinkt. Grade von derselben Grösse, wie die 30 zwischen beiden genannten Punkten liegenden, werden aufwärts für schwerere und abwärts für leichtere Flüssigkeiten aufgetragen.

Cartier's weniger gebräuchliches Instrument unterscheidet sich von dem *Beaumé*'schen nur dadurch, dass je 15° des erstern 16° des letztern ausmachen.

Es ist einleuchtend, dass Derjenige, welcher sich dieser Instrumente bedienen will, einer Reductionstabelle bedarf, die ihm angiebt, welchen spec. Gewichten die willkürlichen Grade dieser Aräometer entsprechen. Weil diese Instrumente zu so allgemeinem Gebrauch gelangt sind, haben mehrere Physiker sich bemüht, solche Reductionstabellen zu entwerfen. Die folgenden beiden Tabellen geben in der ersten Colonne die Grade an, in der zweiten die spec. Gewichte, welchen die *Beaumé*'schen Grade bei 12,5° C., in der dritten diejenigen welchen die *Beaumé*'schen Grade, aber bei 17,5° C. (= 14° R.), in der vierten diejenigen, welchen die *Beck*'schen Grade entsprechen.

Bei der Tabelle für leichtere Flüssigkeiten befindet sich eine

Colonne, in welcher die specifischen Gewichte auf *Cartier*'sche Grade zurückgeführt sind.

II. Tabelle für Zurückführung der Aräometergrade von *Beaumé* und *Beck* auf das specifische Gewicht von Flüssigkeiten, die **schwerer** als Wasser sind.

Grade	*Beaumé* bei 12,5° C.	*Beaumé* bei 17,5° C.	*Beck*	Grade	*Beaumé* bei 12,5° C.	*Beaumé* bei 17,5° C.	*Beck*
0	1,0000	1,0000	1,0000	39	1,3451	1,3714	1,2977
1	1,0066	1,0070	1,0059	40	1,3571	1,3846	1,3077
2	1,0133	1,0141	1,0119	41	1,3694	1,3980	1,3178
3	1,0201	1,0213	1,0180	42	1,3818	1,4118	1,3281
4	1,0270	1,0286	1,0241	43	1,3945	1,4257	1,3386
5	1,0340	1,0360	1,0303	44	1,4094	1,4400	1,3492
6	1,0401	1,0435	1,0366	45	1,4206	1,4545	1,3600
7	1,0483	1,0511	1,0429	46	1,4339	1,4694	1,3710
8	1,0556	1,0588	1,0494	47	1,4476	1,4845	1,3821
9	1,0630	1,0667	1,0559	48	1,4615	1,5000	1,3934
10	1,0704	1,0746	1,0625	49	1,4758	1,5158	1,4050
11	1,0780	1,0827	1,0692	50	1,4902	1,5319	1,4167
12	1,0857	1,0909	1,0759	51	1,4951	1,5484	1,4286
13	1,0935	1,0992	1,0828	52	1,5200	1,5652	1,4407
14	1,0994	1,1077	1,0897	53	1,5353	1,5824	1,4530
15	1,1095	1,1163	1,0968	54	1,5510	1,6000	1,4655
16	1,1176	1,1250	1,1039	55	1,6471	1,6180	1,4783
17	1,1259	1,1338	1,1111	56	1,6667	1,6364	1,4912
18	1,1343	1,1429	1,1184	57	1,6868	1,6552	1,5044
19	1,1408	1,1520	1,1258	58	1,7074	1,6744	1,5179
20	1,1585	1,1613	1,1333	59	1,7285	1,6941	1,5315
21	1,1603	1,1707	1,1409	60	1,7501	1,7143	1,5454
22	1,1692	1,1803	1,1486	61	1,7722	1,7349	1,5596
23	1,1783	1,1901	1,1565	62	1,7950	1,7562	1,5741
24	1,1875	1,2000	1,1644	63	1,8184	1,7778	1,5888
25	1,1968	1,2101	1,1724	64	1,8423	1,8000	1,6038
26	1,2063	1,2203	1,1806	65	1,8669	1,8228	1,6100
27	1,2160	1,2308	1,1888	66	1,8922	1,8461	1,6346
28	1,2258	1,2414	1,1972	67	1,9180	1,8701	1,6505
29	1,2358	1,2522	1,2057	68	1,9447	1,8947	1,6667
30	1,2459	1,2631	1,2143	69	1,9706	1,9200	1,6832
31	1,2562	1,2743	1,2230	70	2,0003	1,9459	1,7000
32	1,2667	1,2857	1,2319	71	2,0280	1,9726	1,7172
33	1,2773	1,2973	1,2409	72	2,0570	2,0000	1,7347
34	1,2881	1,3091	1,2500	73	2,0860	2,0282	1,7526
35	1,2992	1,3211	1,2593	74	2,1050	2,0571	1,7708
36	1,3003	1,3333	1,2687	75		2,0870	1,7895
37	1,3217	1,3458	1,2782	76		2,1080	1,8085
38	1,3333	1,3585	1,2879				

III. Tabelle für Zurückführung der Aräometergrade von *Beaumé, Beck* und *Cartier* auf das specifische Gewicht von Flüssigkeiten, die **leichter** als Wasser sind.

Grade	*Beaumé* bei 12,5° C.	*Cartier* bei 12,5° C.	*Beck*	Grade	*Beaumé* bei 12,5° C.	*Cartier* bei 12,5° C.	*Beck*
0			1,0000	31	0,8742	0,8708	0,8457
1			0,9941	32	0,8690	0,8652	0,8415
2			0,9883	33	0,8639	0,8598	0,8374
3			0,9826	34	0,8588	0,8545	0,8333
4			0,9770	35	0,8538	0,8491	0,8292
5			0,9714	36	0,8488	0,8439	0,8252
6			0,9659	37	0,8439	0,8387	0,8212
7			0,9604	38	0,8391	0,8336	0,8173
8			0,9550	39	0,8343	0,8286	0,8133
9			0,9497	40	0,8295		0,8095
10	1,0000		0,9444	41	0,8249		0,8061
11	0,9932		0,9392	42	0,8202		0,8018
12	0,9865		0,9340	43	0,8156		0,7981
13	0,9799		0,9289	44	0,8111		0,7944
14	0,9733	0,9764	0,9239	45	0,8066		0,7907
15	0,9669	0,9695	0,9189	46	0,8022		0,7871
16	0,9605	0,9627	0,9139	47	0,7978		0,7834
17	0,9502	0,9560	0,9090	48	0,7935		0,7799
18	0,9480	0,9493	0,9042	49	0,7892		0,7763
19	0,9420	0,9427	0,8994	50	0,7849		0,7727
20	0,9359	0,9363	0,8947	51	0,7807		0,7692
21	0,9300	0,9299	0,8900	52	0,7766		0,7658
22	0,9241	0,9237	0,8854	53	0,7725		0,7623
23	0,9183	0,9175	0,8808	54	0,7684		0,7589
24	0,9125	0,9114	0,8762	55	0,7643		0,7556
25	0,9068	0,9054	0,8717	56	0,7604		0,7522
26	0,9012	0,8994	0,8673	57	0,7565		0,7489
27	0,8957	0,8935	0,8629	58	0,7526		0,7456
28	0,8902	0,8877	0,8585	59	0,7487		0,7423
29	0,8848	0,8820	0,8542	60	0,7449		0,7391
30	0,8795	0,8763	0,8500				

IV. Tabelle für Zurückführung der Volumetergrade nach *Gay-Lussac* auf die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten.

Grade	Volumeter nach *Gay-Lussac*	Grade	Volumeter nach *Gay-Lussac*	Grade	Volumeter nach *Gay-Lussac*	Grade	Volumeter nach *Gay-Lussac*
50	2,0000	57	1,7544	64	1,5625	71	1,4085
51	1,9608	58	1,7241	65	1,5385	72	1,3889
52	1,9231	59	1,6949	66	1,5152	73	1,3699
53	1,8868	60	1,6667	67	1,4925	74	1,3514
54	1,8519	61	1,6393	68	1,4706	75	1,3333
55	1,8182	62	1,6129	69	1,4493	76	1,3158
56	1,7857	63	1,5873	70	1,4286	77	1,2987

Grade	Volumeter nach *Gay-Lussac*	Grade	Volumeter nach *Gay-Lussac*	Grade	Volumeter nach *Gay-Lussac*	Grade	Volumeter nach *Gay-Lussac*
78	1,2821	97	1,0309	116	0,8621	135	0,7408
79	1,2658	98	1,0204	117	0,8547	136	0,7353
80	1,2500	99	1,0101	118	0,8475	137	0,7299
81	1,2346	100	1,0000	119	0,8403	138	0,7246
82	1,2195	101	0,9901	120	0,8333	139	0,7194
83	1,2048	102	0,9804	121	0,8264	140	0,7143
84	1,1905	103	0,9709	122	0,8197	141	0,7092
85	1,1765	104	0,9615	123	0,8130	142	0,7042
86	1,1628	105	0,9524	124	0,8065	143	0,6993
87	1,1494	106	0,9434	125	0,8000	144	0,6944
88	1,1364	107	0,9346	126	0,7937	145	0,6897
89	1,1236	108	0,9259	127	0,7874	146	0,6850
90	1,1111	109	0,9174	128	0,7813	147	0,6803
91	1,0989	110	0,9091	129	0,7752	148	0,6757
92	1,0870	111	0,9009	130	0,7692	149	0,6711
93	1,0753	112	0,8929	131	0,7634	150	0,6667
94	1,0638	113	0,8850	132	0,7576		
95	1,0526	114	0,8772	133	0,7519		
96	1,0417	115	0,8696	134	0,7463		

V. Tabelle für Zurückführung der Aräometergrade von *Brix* auf das specifische Gewicht der Flüssigkeiten, die **schwerer** als Wasser sind.

Grade	*Brix* bei 12,5° R.	Grade	*Brix* bei 12,5° R.	Grade	*Brix* bei 12,5° R.	Grade	*Brix* bei 12,5° R.
0	1,0000	24	1,0638	48	1,1364	72	1,2195
1	1,0025	25	1,0667	49	1,1396	73	1,2232
2	1,0050	26	1,0695	50	1,1429	74	1,2270
3	1,0076	27	1,0724	51	1,1461	75	1,2308
4	1,0101	28	1,0753	52	1,1494	76	1,2346
5	1,0127	29	1,0782	53	1,1527	77	1,2384
6	1,0152	30	1,0611	54	1,1561	78	1,2422
7	1,0178	31	1,0840	55	1,1594	79	1,2461
8	1,0204	32	1,0870	56	1,1628	80	1,2500
9	1,0230	33	1,0899	57	1,1662	81	1,2539
10	1,0256	34	1,0929	58	1,1696	82	1,2579
11	1,0283	35	1,0959	59	1,1730	83	1,2618
12	1,0309	36	1,0989	60	1,1765	84	1,2658
13	1,0336	37	1,1019	61	1,1799	85	1,2698
14	1,0363	38	1,1050	62	1,1834	86	1,2739
15	1,0390	39	1,1080	63	1,1869	87	1,2780
16	1,0417	40	1,1111	64	1,1904	88	1,2821
17	1,0444	41	1,1142	65	1,1940	89	1,2862
18	1,0471	42	1,1173	66	1,1976	90	1,2903
19	1,0499	43	1,1204	67	1,2012	91	1,2945
20	1,0526	44	1,1236	68	1,2048	92	1,2987
21	1,0554	45	1,1268	69	1,2085	93	1,3029
22	1,0582	46	1,1299	70	1,2121	94	1,3072
23	1,0610	47	1,1331	71	1,2158	95	1,3115

Grade	*Brix* bei 12,5° R.	Grade	*Brix* bei 12,5° R.	Grade	*Brix* bei 12,5° R.	Grade	*Brix* bei 12,5° R.
96	1,3158	123	1,4440	150	1,6000	177	1,7937
97	1,3201	124	1,4493	151	1,6064	178	1,8018
98	1,3245	125	1,4545	152	1,6129	179	1,8100
99	1,3289	126	1,4599	153	1,6194	180	1,8182
100	1,3333	127	1,4652	154	1,6260	181	1,8265
101	1,3378	128	1,4706	155	1,6326	182	1,8349
102	1,3423	129	1,4760	156	1,6393	183	1,8433
103	1,3468	130	1,4815	157	1,6461	184	1,8519
104	1,3514	131	1,4870	158	1,6529	185	1,8605
105	1,3559	132	1,4925	159	1,6598	186	1,8692
106	1,3605	133	1,4981	160	1,6667	187	1,8779
107	1,3652	134	1,5038	161	1,6736	188	1,8868
108	1,3699	135	1,5094	162	1,6807	189	1,8957
109	1,3746	136	1,5152	163	1,6878	190	1,9048
110	1,3793	137	1,5209	164	1,6949	191	1,9139
111	1,3841	138	1,5267	165	1,7021	192	1,9231
112	1,3889	139	1,5326	166	1,7094	193	1,9324
113	1,3937	140	1,5385	167	1,7167	194	1,9417
114	1,3986	141	1,5444	168	1,7241	195	1,9512
115	1,4035	142	1,5504	169	1,7316	196	1,9608
116	1,4085	143	1,5564	170	1,7391	197	1,9704
117	1,4134	144	1,5625	171	1,7467	198	1,9802
118	1,4184	145	1,5686	172	1,7544	199	1,9900
119	1,4235	146	1,5748	173	1,7621	200	2,0000
120	1,4286	147	1,5810	174	1,7699		
121	1,4337	148	1,5873	175	1,7778		
122	1,4388	149	1,5936	176	1,7857		

VI. Tabelle zur Zurückführung der Aräometergrade von *Brix* auf das specifische Gewicht von Flüssigkeiten, die **leichter** als Wasser sind.

Grade	*Brix* bei 12,5° R.	Grade	*Brix* bei 12,5° R.	Grade	*Brix* bei 12,5° R.	Grade	*Brix* bei 12,5° R.
0	1,0000	15	0,9639	30	0,9302	45	0,8989
1	0,9975	16	0,9615	31	0,9281	46	0,8969
2	0,9950	17	0,9592	32	0,9259	47	0,8949
3	0,9926	18	0,9569	33	0,9238	48	0,8929
4	0,9901	19	0,9547	34	0,9217	49	0,8909
5	0,9877	20	0,9524	35	0,9195	50	0,8889
6	0,9852	21	0,9501	36	0,9174	51	0,8869
7	0,9828	22	0,9479	37	0,9153	52	0,8850
8	0,9804	23	0,9456	38	0,9132	53	0,8830
9	0,9780	24	0,9434	39	0,9112	54	0,8811
10	0,9756	25	0,9412	40	0,9091	55	0,8791
11	0,9732	26	0,9390	41	0,9070	56	0,8772
12	0,9709	27	0,9368	42	0,9050	57	0,8753
13	0,9685	28	0,9346	43	0,9029	58	0,8734
14	0,9662	29	0,9324	44	0,9009	59	0,8715

Grade	*Brix* bei 12,5° R.	Grade	*Brix* bei 12,5° R.	Grade	*Brix* bei 12,5° R.	Grade	*Brix* bei 12,5° R.
60	0,8696	96	0,8065	132	0,7519	168	0,7042
61	0,8677	97	0,8048	133	0,7505	169	0,7030
62	0,8658	98	0,8032	134	0,7491	170	0,7018
63	0,8639	99	0,8016	135	0,7477	171	0,7005
64	0,8621	100	0,8000	136	0,7463	172	0,6993
65	0,8602	101	0,7984	137	0,7449	173	0,6981
66	0,8584	102	0,7968	138	0,7435	174	0,6969
67	0,8565	103	0,7952	139	0,7421	175	0,6957
68	0,8547	104	0,7937	140	0,7407	176	0,9944
69	0,8529	105	0,7921	141	0,7394	177	0,6932
70	0,8511	106	0,7905	142	0,7380	178	0,6920
71	0,8493	107	0,7890	143	0,7366	179	0,6908
72	0,8475	108	0,7874	144	0,7353	180	0,6897
73	0,8457	109	0,7859	145	0,7339	181	0,6885
74	0,8439	110	0,7843	146	0,7326	182	0,6873
75	0,8421	111	0,7828	147	0,7313	183	0,6861
76	0,8403	112	0,7813	148	0,7299	184	0,6849
77	0,8386	113	0,7797	149	0,7286	185	0,6838
78	0,8368	114	0,7782	150	0,7273	186	0,6826
79	0,8351	115	0,7767	151	0,7260	187	0,6814
80	0,8333	116	0,7752	152	0,7246	188	0,6803
81	0,8316	117	0,7737	153	0,7233	189	0,6791
82	0,8299	118	0,7722	154	0,7220	190	0,6780
83	0,8282	119	0,7707	155	0,7207	191	0,6768
84	0,8264	120	0,7692	156	0,7194	192	0,6757
85	0,8247	121	0,7678	157	0,7181	193	0,6745
86	0,8230	122	0,7663	158	0,7168	194	0,6734
87	0,8214	123	0,7648	159	0,7156	195	0,6723
88	0,8197	124	0,7634	160	0,7143	196	0,6711
89	0,8180	125	0,7619	161	0,7130	197	0,6700
90	0,8163	126	0,7605	162	0,7117	198	0,6689
91	0,8147	127	0,7590	163	0,7105	199	0,6678
92	0,8130	128	0,7576	164	0,7092	200	0,6667
93	0,8114	129	0,7561	165	0,7080		
94	0,8097	130	0,7547	166	0,7067		
95	0,8081	131	0,7533	167	0,7055		

Es giebt noch eine dritte Art Aräometer, sogenannte Procentaräometer oder specielle Aräometer, es sind dieses Instrumente, auf welchen sich weder Grade noch specifische Gewichte der Flüssigkeiten, sondern die Procentgehalte derjenigen Bestandtheile aufgezeichnet finden, um derentwillen man die aräometrische Probe anstellt.

Salzwagen z. B. sind solche Aräometer, auf welchen die Eintheilung den Procenten von festem Kochsalz in Salzlösungen entspricht; Saccharimeter solche, welche den Procentgehalt des Zuckers in seinen Lösungen angeben u. s. w.

Die einzige Bequemlichkeit, welche diese Instrumente bieten, ist, dass man bei ihrer Anwendung eine Reductionstabelle, wie sie bei andern, um den einem gewissen specifischen Gewichte entsprechenden procentischen Gehalt nachzuschlagen, nöthig ist, entbehrlich machen. Da-

gegen ist der grosse Nachtheil damit verbunden, dass man für jede andere Flüssigkeit ein anderes Instrument nöthig hat. Die bekanntesten dieser Instrumente sind die unten zu erwähnenden Alkoholometer.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Zurückführungen der spec. Gewichte der häufigst vorkommenden Flüssigkeiten von veränderlichem Gehalte der Bestandtheile auf den Procentgehalt.

VII. Tabelle nach *Otto* über den Procentgehalt der wasserhaltigen Schwefelsäure an wasserfreier und an concentrirter Säure ($SO_3 + H_2O$) bei verschiedenen spec. Gewichten. Temperatur 15° C.

Specifisches Gewicht	SO_4H_2 Säure-hydrat	SO_3 Wasserfreie Säure	Specifisches Gewicht	SO_4H_2 Säure-hydrat	SO_3 Wasserfreie Säure
1,8426	100	81,63	1,512	61	49,79
1,842	99	80,81	1,501	60	48,98
1,8406	98	80,00	1,490	59	48,16
1,840	97	79,18	1,480	58	47,34
1,8384	96	78,36	1,469	57	46,53
1,8376	95	77,55	1,4586	56	45,71
1,8356	94	76,73	1,448	55	44,89
1,834	93	75,91	1,438	54	44,07
1,831	92	75,10	1,428	53	43,26
1,827	91	74,28	1,418	52	42,45
1,822	90	73,47	1,408	51	41,63
1,816	89	72,65	1,398	50	40,81
1,809	88	71,43	1,3886	49	40,00
1,802	87	71,02	1,379	48	39,18
1,794	86	70,10	1,370	47	38,36
1,786	85	69,38	1,361	46	37,55
1,777	84	68,07	1,351	45	36,73
1,767	83	67,75	1,342	44	35,82
1,756	82	66,94	1,333	43	35,15
1,745	81	66,12	1,324	42	34,28
1,734	80	65,30	1,315	41	33,47
1,722	79	64,48	1,306	40	32.65
1,710	78	63,67	1,2976	39	31,83
1,698	77	62,85	1,289	38	31,02
1,686	76	62,04	1,281	37	30,20
1,675	75	61,22	1,272	36	29,38
1,663	74	60,40	1,264	35	28,58
1,651	73	59,59	1,256	34	27,75
1,639	72	58,77	1,2476	33	26,94
1,627	71	57,95	1,239	32	26,12
1,615	70	57,14	1,231	31	25,30
1,604	69	56,32	1,223	30	24,49
1,592	68	55,59	1,215	29	23,67
1,580	67	54,69	1,2066	28	22,85
1,578	66	53,87	1,198	27	22,03
1,557	65	53,05	1,190	26	21,22
1,545	64	52,24	1,182	25	20,40
1,534	63	51,42	1,174	24	19,58
1,523	62	50,61	1,167	23	18,77

Specifisches Gewicht	SO_4H_2 Säure-hydrat	SO_3 Wasserfreie Säure	Specifisches Gewicht	SO_4H_2 Säure-hydrat	SO_3 Wasserfreie Säure
1,159	22	17,95	1,0756	11	8,98
1,1516	21	17,14	1,068	10	8,16
1,144	20	16,32	1,061	9	7,34
1,136	19	15,51	1,0536	8	6,53
1,129	18	14,69	1,0464	7	5,71
1,121	17	13,87	1,039	6	4,89
1,1136	16	13,06	1,032	5	4,08
1,106	15	12,24	1,0256	4	3,26
1,098	14	11,42	1,019	3	2,445
1,091	13	10,61	1,013	2	1,63
1,083	12	9,79	1,0064	1	0,816

VIII. Tabelle über den Procentgehalt der wasserhaltigen Schwefelsäure für den technischen Gebrauch.

Die von *Kolb* auf Grund seiner Bestimmungen berechnete Tabelle theilen wir nachstehend mit. Durch dieselbe wird nicht nur, und zwar für die Temperatur von 15° C., die Beziehung zwischen der Dichtigkeit der Schwefelsäure und dem Säuregehalte derselben, sondern auch das genaue Verhältniss der Dichtigkeiten zu den Graden des *Beaumé*'schen Aräometers angegeben. Die Säuregehalte sind nicht nur in wasserfreier Schwefelsäure, sondern auch als sogenanntes Monohydrat (H_2SO_4) und als Säure von 60 und 53° B. angegeben, weil die drei letzten Formen der Säure technisch wichtig sind.

Grade nach *Beaumé*	Dichtigkeit	100 Gewichtstheile enthalten				1 Liter enthält in Kilogr.			
		wasserfreie Säure	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 53°	wasserfreie Säure	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 53°
0	1,000	0,7	0,9	1,2	1,3	0,007	0,009	0,012	0,013
1	1,007	1,5	1,9	2,4	2,8	0,015	0,019	0,024	0,028
2	1,014	2,3	2,8	3,6	4,2	0,023	0,028	0,036	0,042
3	1,022	3,1	3,8	4,9	5,7	0,032	0,039	0,050	0,058
4	1,029	3,9	4,8	6,1	7,2	0,040	0,049	0,063	0,074
5	1,037	4,7	5,8	7,4	8,7	0,049	0,060	0,077	0,090
6	1,045	5,6	6,8	8,6	10,2	0,059	0,071	0,091	0,107
7	1,052	6,4	7,8	10,0	11,7	0,067	0,082	0,105	0,123
8	1,060	7,2	8,8	11,3	13,1	0,076	0,093	0,120	0,139
9	1,067	8,0	9,8	12,6	14,6	0,085	0,105	0,134	0,156
10	1,075	8,8	10,8	13,8	16,1	0,095	0,116	0,148	0,173
11	1,083	9,7	11,9	15,2	17,8	0,105	0,129	0,165	0,193
12	1,091	10,6	13,0	16,7	19,4	0,116	0,142	0,182	0,211
13	1,100	11,5	14,1	18,1	21,0	0,126	0,155	0,199	0,231
14	1,108	12,4	15,2	19,5	22,7	0,137	0,169	0,216	0,251
15	1,116	13,2	16,2	20,7	24,2	0,147	0,181	0,231	0,270
16	1,125	14,1	17,3	22,2	25,8	0,159	0,195	0,250	0,290

Grade nach *Beaumé*	Dichtigkeit	100 Gewichtstheile enthalten: Wasserfreie Säure	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 53°	1 Liter enthält im Kilogr.: Wasserfreie Säure	H_2SO_4	Säure von 60°	Säure von 53°
17	1,134	15,1	18,5	23,7	27,6	0,172	0,210	0,269	0,313
18	1,142	16,0	19,6	25,1	29,2	0,183	0,224	0,287	0,333
19	1,152	17,0	20,8	26,6	31,0	0,196	0,239	0,306	0,357
20	1,162	18,0	22,2	28,4	33,1	0,209	0,258	0,330	0,385
21	1,171	19,0	23,3	29,8	34,8	0,222	0,273	0,349	0,407
22	1,180	20,0	24,5	31,4	36,6	0,236	0,289	0,370	0,432
23	1,190	21,1	25,8	33,0	38,5	0,251	0,307	0,393	0,458
24	1,200	22,1	27,1	34,7	40,5	0,265	0,325	0,416	0,486
25	1,210	23,2	28,4	36,4	42,4	0,281	0,344	0,440	0,513
26	1,220	24,2	29,6	37,9	44,2	0,295	0,361	0,463	0,539
27	1,231	25,3	31,0	39,7	46,3	0,311	0,382	0,489	0,570
28	1,241	26,3	32,2	41,2	48,1	0,326	0,400	0,511	0,597
29	1,252	27,3	33,4	42,8	49,9	0,342	0,418	0,536	0,625
30	1,263	28,3	34,7	44,4	51,8	0,357	0,438	0,561	0,654
31	1,274	29,4	36,0	46,1	53,7	0,374	0,459	0,587	0,684
32	1,285	30,5	37,4	47,9	55,8	0,392	0,481	0,616	0,717
33	1,297	31,7	38,8	49,7	57,9	0,411	0,503	0,645	0,751
34	1,308	32,8	40,2	51,5	60,0	0,429	0,526	0,674	0,785
35	1,320	33,9	41,6	53,3	62,1	0,447	0,549	0,704	0,820
36	1,332	35,1	43,0	55,1	64,2	0,468	0,573	0,734	0,856
37	1,345	36,2	44,4	56,9	66,3	0,487	0,597	0,765	0,892
38	1,357	37,2	45,5	58,3	67,9	0,505	0,617	0,791	0,921
39	1,370	38,3	46,9	60,0	70,0	0,525	0,642	0,822	0,959
40	1,383	39,5	48,3	61,9	72,1	0,546	0,668	0,856	0,997
41	1,397	40,7	49,8	63,8	74,3	0,569	0,696	0,891	1,038
42	1,410	41,8	51,2	65,6	76,4	0,589	0,722	0,925	1,077
43	1,424	42,9	52,6	67,4	78,5	0,611	0,749	0,960	1,108
44	1,438	44,1	54,0	69,1	80,6	0,634	0,777	0,994	1,159
45	1,453	45,2	55,4	70,9	82,7	0,657	0,805	1,030	1,202
46	1,468	46,4	56,9	72,9	84,9	0,681	0,835	1,070	1,246
47	1,483	47,6	58,3	74,7	87,0	0,706	0,864	1,108	1,290
48	1,498	48,7	59,6	76,3	89,0	0,730	0,893	1,143	1,333
49	1,514	49,8	61,0	78,1	91,0	0,754	0,923	1,182	1,378
50	1,530	51,0	62,5	80,0	93,3	0,780	0,956	1,224	1,427
51	1,540	52,2	64,0	82,0	95,5	0,807	0,990	1,268	1,477
52	1,563	53,5	65,5	83,9	97,8	0,835	1,024	1,311	1,529
53	1,580	54,9	67,0	85,8	100,0	0,867	1,059	1,355	1,580
54	1,597	56,0	68,6	87,8	102,4	0,894	1,095	1,402	1,636
55	1,615	57,1	70,0	89,6	104,5	0,922	1,131	1,447	1,688
56	1,634	58,4	71,6	91,7	106,9	0,954	1,170	1,499	1,747
57	1,652	59,7	73,2	93,7	109,2	0,986	1,210	1,548	1,804
58	1,671	61,0	74,7	95,7	111,5	1,019	1,248	1,599	1,863
59	1,691	62,4	76,4	97,8	114,0	1,055	1,292	1,654	1,928
60	1,711	63,8	78,1	100,0	116,6	1,092	1,336	1,711	1,995
61	1,732	65,2	79,9	102,3	119,2	1,129	1,384	1,772	2,065
62	1,753	66,7	81,7	104,6	121,9	1,169	1,432	1,838	2.137
63	1,774	68,7	84,1	107,7	125,5	1,219	1,492	1,911	2,226
64	1,796	70,6	86,5	110,8	129,1	1,268	1,554	1,990	2,319
65	1,819	73,2	89,7	114,8	133,8	1,332	1,632	2,088	2,434
66	1,842	81,6	100,0	128,0	149,3	1,503	1,842	2,158	2,730

IX. Tabelle über den Procentgehalt der wässerigen Salzsäure an Chlor und an wasserfreier Salzsäure.

Spec. Gewicht	Chlorgehalt	H Cl Salzsäuregeh.	Spec. Gewicht	Chlorgehalt	H Cl Salzsäuregeh.
1,2000	39,675	40,777	1,1000	19,837	20,388
1,1982	39,278	40,369	1,0980	19,440	19,980
1,1964	38,882	39,961	1,0960	19,044	19,572
1,1946	38,485	39,554	1,0939	18,647	19,165
1,1928	38,089	39,146	1,0919	18,250	18,757
1,1910	37,692	38,728	1,0899	17,854	18,349
1,1893	37,269	38,330	1,0879	17,457	17,941
1,1875	36,900	37,923	1,0859	17,060	17,534
1,1857	36,503	37,516	1,0828	16,660	17,126
1,1846	36,107	37,108	1,0818	16,267	16,718
1,1822	35,707	36,700	1,0708	15,870	16,310
1,1802	35,310	36,292	1,0778	15,474	15,902
1,1782	34,913	35,884	1,0758	15,077	15,494
1,1762	34,517	35,476	1,0738	14,580	15,087
1,1741	34,121	35,068	1,0718	14,284	14,679
1,1721	33,724	34,660	1,0697	13,887	14,271
1,1701	33,328	34,252	1,0677	13,490	13,863
1,1681	32,931	33,845	1,0657	13,094	13,457
1,1661	32,535	33,437	1,0637	12,697	13,049
1,1641	32,136	33,029	1,0617	12,300	12,641
1,1620	31,745	32,621	1,0597	11,903	12,233
1,1599	31,343	32,213	1,0577	11,506	11,825
1,1578	30,946	31,805	1,0557	11,109	11,418
1,1557	30,550	31,398	1,0537	10,712	11,010
1,1537	30,153	30,990	1,0517	10,316	10,602
1,1515	29,757	30,582	1,0497	9,919	10,194
1,1494	29,361	30,174	1,0477	9,522	9,786
1,1473	28,964	29,767	1,0457	9,126	9,379
1,1452	28,567	29,359	1,0437	8,729	8,971
1,1431	28,171	28,951	1,0417	8,332	8,563
1,1410	27,772	28,544	1,0397	7,935	8,155
1,1389	27,376	28,136	1,0377	7,538	7,747
1,1369	26,979	27,728	1,0357	7,141	7,340
1,1349	26,583	27,321	1,0337	6,745	6,932
1,1328	26,186	26,913	1,0318	6,348	6,524
1,1308	25,789	26,545	1,0298	5,951	6,116
1,1287	25,392	26,098	1,0279	5,554	5,709
1,1267	24,996	25,690	1,0259	5,158	5,301
1,1247	24,599	25,282	1,0239	4,762	4,894
1,1227	24,202	24,874	1,0220	4,365	4,486
1,1206	23,805	24,466	1,0200	3,968	4,078
1,1185	23,408	24,058	1,0180	3,571	3,670
1,1164	22,012	23,650	1,0160	3,174	3,262
1,1143	22,615	23,242	1,0140	2,778	2,854
1,1123	22,218	22,834	1,0120	2,381	2,447
1,1102	21,822	22,426	1,0100	1,984	2,039
1,1082	21,425	22,019	1,0080	1,588	1,631
1,1061	21,028	21,611	1,0060	1,191	1,124
1,1041	20,632	21,204	1,0040	0,795	0,816
1,1020	20,235	20,796	1,0020	0,397	0,408

X. Tabelle über den Procentgehalt der wässerigen Salzsäure für den technischen Gebrauch nach *Kolb*.

Aräometer-Grade	Dichtigkeit	100 Theile enthalten bei 0° HCl	100 Theile enthalten bei 15°			
			HCl	Säure von 20°	Säure von 21°	Säure von 22°
0	1,000	0,0	0,1	0,3	0,3	0,3
1	1,007	1,4	1,5	4,7	4,4	4,2
2	1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
3	1,022	4,2	4,5	14,1	13,3	12,6
4	1,029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
5	1,036	6,9	7,3	22,8	21,5	20,4
6	1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,9
7	1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29,1
8	1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	33,6
9	1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37,5
10	1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42,0
11	1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
12	1,091	17,2	18,1	56,7	53,4	50,7
13	1,100	18,9	19,9	62,3	58,7	55,7
14	1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60,2
15	1,116	21,9	23,1	72,3	68,1	64,7
16	1,125	23,6	24,8	77,6	73,2	69,4
17	1,134	25,2	26,6	83,3	78,5	74,5
18	1,143	27,0	28,4	88,9	83,8	79,5
19	1,152	28,7	30,2	94,5	89,0	84,6
19,5	1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	87,4
20	1,161	30,4	32,0	100,2	94,4	89,6
20,5	1,166	31,4	33,0	103,3	97,3	92,4
21	1,171	32,3	33,9	106,1	100,0	94,9
21,5	1,175	33,0	34,7	108,6	102,4	97,2
22	1,180	34,1	35,7	111,7	105,3	100,0
22,5	1,185	35,1	36,8	115,2	108,6	103,0
23	1,190	36,1	37,9	118,6	111,8	106,1
23,5	1,195	37,1	39,0	122,0	115,0	109,2
24	1,199	38,0	39,8	124,6	117,4	111,4
24,5	1,205	39,1	41,2	130,0	121,5	115,4
25	1,210	40,2	42,4	132,7	125,0	119,0
25,5	1,212	41,7	42,9	134,6	126,0	120,1

XI. Tabelle über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten.

Spec. Gewicht	N_2O_5 Säure-procente	Spec. Gewicht	N_2O_5 Säure-procente	Spec. Gewicht	N_2O_5 Säure-procente	Spec. Gewicht	N_2O_5 Säure-procente
1,500	79,7	1,476	72,5	1,446	65,3	1,411	58,2
1,498	78,9	1,473	71,7	1,442	64,5	1,406	57,4
1,496	78,1	1,471	70,9	1,439	63,8	1,402	56,5
1,494	77,3	1,467	70,1	1,435	63,0	1,398	55,8
1,491	76,5	1,464	69,4	1,431	62,2	1,394	55,0
1,488	75,7	1,460	69,3	1,427	61,4	1,388	54,2
1,485	74,9	1,457	67,7	1,423	60,6	1,383	53,4
1,482	74,1	1,453	66,9	1,419	59,8	1,378	52,6
1,479	73,3	1,450	66,1	1.415	59,0	1,373	51,8

Spec. Gewicht	N_2O_5 Säure-procente	Spec. Gewicht	N_2O_5 Säure-procente	Spec. Gewicht	N_2O_5 Säure-procente	Spec. Gewicht	N_2O_5 Säure-procente
1,368	51,1	1,283	38,3	1,183	25,5	1,088	12,7
1,363	50,2	1,276	37,5	1,177	24,7	1,082	11,9
1,358	49,4	1,270	36,7	1,171	23,9	1,076	11,2
1,353	48,6	1,264	35,9	1,165	23,1	1,071	10,4
1,348	47,8	1,258	35,1	1,159	22,3	1,065	9,6
1,343	47,0	1,252	34,3	1,153	21,5	1,059	8,8
1,338	46,2	1,246	33,5	1,146	20,7	1,054	8,0
1,332	45,4	1,240	32,7	1,140	19,9	1,048	7,2
1,327	44,6	1,234	31,9	1,134	19,1	1,043	6,4
1,322	43,8	1,228	31,1	1,129	18,3	1,037	5,6
1,316	43,0	1,221	30,3	1,123	17,5	1,032	4,8
1,311	42,2	1,215	29,5	1,117	16,7	1,027	4,0
1,306	41,4	1,208	28,7	1,111	15,9	1,021	3,2
1,300	40,6	1,202	27,9	1,105	15,1	1,016	2,4
1,295	39,8	1,196	27,1	1,099	14,3	1,011	1,6
1,289	39,0	1,189	26,3	1,093	13,5	1,005	0,8

XII. Tabelle über Concentration der Salpetersäure.

NHO_3.

Specifisches Gewicht	Grade Beaumé	Wasser in Atomen H_2O ausgedrückt	Wasser in %	NHO_3 in %	Anhydrid N_2O_5 in %	Siedepunkt Celsius
1,522	49,3			100,00	85,8	86
1,486	46,5	0,5 H_2O	11,25	88,75	75,1	99
1,452	45,0	1,0 -	22,22	77,78	66,7	115
1,420	42,6	1,5 -	30,00	70,00	60,1	120
1,390	40,4	2,0 -	36,36	63,64	54,5	119
1,361	38,2	2,5 -	41,67	58,33	50,1	117
1,338	36,5	3,0 -	46,16	53,84	46,2	
1,315	34,5	3,5 -	50,00	50,00	42,9	113
1,297	33,2	4,0 -	53,33	46,67	40,1	
1,277	31,4	4,5 -	56,25	43,75	37,6	
1,260	29,7	5,0 -	58,82	41,18	35,4	
1,245	28,4	5,5 -	61,11	38,89	33,4	
1,232	27,2	6,0 -	63,16	36,84	31,6	
1,219	25,8	6,5 -	65,00	35,00	30,1	
1,207	24,7	7,0 -	66,67	33,33	28,6	108
1,197	23,8	7,5 -	68,18	31,82	27,3	
1,188	22,9	8,0 -	69,56	30,44	26,1	
1,180	22,0	8,5 -	70,83	29,17	25,0	
1,173	21,0	9,0 -	72,00	28,00	24,0	
1,166	20,4	9,5 -	73,08	26,92	23,1	
1,160	19,9	10,0 -	74,07	25,93	22,2	
1,155	19,3	10,5 -	75,00	25,00	21,4	ung. 104

XIII. Tabelle über die Concentration der Essigsäure.

Wasserfreie Säure in 100 Theilen n. Gew.	Dichtigkeit bei 15° C.	Wasserfreie Säure in 100 Theilen n. Gew.	Dichtigkeit bei 15° C.	Wasserfreie Säure in 100 Theilen n. Gew.	Dichtigkeit bei 15° C.
0	1,0000	29	1,0472	58	1,0740
1	1,0019	30	1,0485	59	1,0745
2	1,0037	31	1,0498	60	1,0749
3	1,0055	32	1,0510	61	1,0753
4	1,0072	33	1,0522	62	1,0756
5	1,0089	34	1,0537	63	1,0759
6	1,0107	35	1,0546	64	1,0762
7	1,0124	36	1,0558	65	1,0764
8	1,0141	37	1,0569	66	1,0765
9	1,0159	38	1,0580	67	1,0766
10	1,0177	39	1,0591	68	1,0766
11	1,0194	40	1,0601	69	1,0766
12	1,0211	41	1,0611	70	1,0765
13	1,0228	42	1,0621	71	1,0763
14	1,0245	43	1,0631	72	1,0759
15	1,0261	44	1,0640	73	1,0754
16	1,0277	45	1,0649	74	1,0748
17	1,0293	46	1,0658	75	1,0741
18	1,0310	47	1,0667	76	1,0732
19	1,0326	48	1,0675	77	1,0722
20	1,0342	49	1,0683	78	1,0710
21	1,0358	50	1,0691	79	1,0696
22	1,0373	51	1,0698	80	1,0681
23	1,0389	52	1,0705	81	1,0664
24	1,0404	53	1,0711	82	1,0646
25	1,0419	54	1,0717	83	1,0626
26	1,0433	55	1,0723	84	1,0603
27	1,0447	56	1,0729	85	1,0574
28	1,0460	57	1,0735	85,11*)	1,0570

XIV. Tabelle von *Oudemans* über die Concentration der Essigsäure $C_2H_4O_2$ bei 0°, 15° und 40° Celsius.

Proc. Essigsäure	Dichtigkeit			Proc. Essigsäure	Dichtigkeit		
	bei 0°	bei 15°	bei 40°		bei 0°	bei 15°	bei 40°
0	0,9999	0,9992	0,9924	6	1,0106	1,0083	0,9996
1	1,0016	1,0007	0,9936	7	1,0124	1,0098	1,0008
2	1,0033	1,0022	0,9948	8	1,0142	1,0113	1,0020
3	1,0051	1,0037	0,9960	9	1,0159	1,0127	1,0032
4	1,0069	1,0052	0,9972	10	1,0176	1,0142	1,0044
5	1,0088	1,0067	0,9984	11	1,0194	1,0157	1,0056

*) Man sieht aus der Tabelle, wie das spec. Gewicht nur ein beschränktes Bestimmungsmittel für den Gehalt ist, über 66-, 67- und 68procentige Säure wird specifisch leichter, so dass 85procentige ungefähr das nämliche spec. Gewicht wie 38procentige hat.

Proc. Essigsäure	Dichtigkeit bei 0°	bei 15°	bei 40°	Proc. Essigsäure	Dichtigkeit bei 0°	bei 15°	bei 40°
12	1,0211	1,0171	1,0067	57	1,0791	1,0666	1,0450
13	1,0228	1,0185	1,0079	58	1,0798	1,0673	1,0455
14	1,0245	1,0200	1,0090	59	1,0806	1,0679	1,0460
15	1,0262	1,0214	1,0101	60	1,0813	1,0685	1,0464
16	1,0279	1,0228	1,0112	61	1,0820	1,0691	1,0468
17	1,0295	1,0242	1,0123	62	1,0826	1,0697	1,0472
18	1,0311	1,0256	1,0134	63	1,0832	1,0702	1,0475
19	1,0327	1,0270	1,0144	64	1,0838	1,0707	1,0479
20	1,0343	1,0284	1,0155	65	1,0845	1,0712	1,0482
21	1,0359	1,0298	1,0166	66	1,0851	1,0717	1,0485
22	1,0374	1,0311	1,0176	67	1,0856	1,0721	1,0488
23	1,0390	1,0324	1,0187	68	1,0861	1,0725	1,0491
24	1,0405	1,0337	1,0197	69	1,0866	1,0729	1,0493
25	1,0420	1,0350	1,0207	70	1,0871	1,0733	1,0495
26	1,0435	1,0363	1,0217	71	1,0875	1,0737	1,0497
27	1,0450	1,0375	1,0227	72	1,0879	1,0740	1,0498
28	1,0465	1,0388	1,0236	73	1,0883	1,0742	1,0499
29	1,0479	1,0400	1,0246	74	1,0886	1,0744	1,0500
30	1,0493	1,0412	1,0255	75	1,0888	1,0746	1,0501
31	1,0507	1,0424	1,0264	76	1,0891	1,0747	1,0501
32	1,0520	1,0436	1,0274	77	1,0893	1,0748	1,0501
33	1,0534	1,0447	1,0283	78	1,0894	1,0748	1,0500
34	1,0547	1,0459	1,0291	79	1,0896	1,0748	1,0499
35	1,0560	1,0470	1,0300	80	1,0897	1,0748	1,0497
36	1,0573	1,0481	1,0308	81	1,0897	1,0747	1,0495
37	1,0585	1,0492	1,0316	82	1,0897	1,0746	1,0492
38	1,0598	1,0502	1,0324	83	1,0896	1,0744	1,0489
39	1,0610	1,0513	1,0332	84	1,0894	1,0742	1,4085
40	1,0622	1,0523	1,0340	85	1,0892	1,0739	1,0481
41	1,0634	1,0533	1,0348	86	1,0889	1,0736	1,0475
42	1,0646	1,0543	1,0355	87	1,0885	1,0731	1,0469
43	1,0657	1,0552	1,0363	88	1,0881	1,0726	1,0462
44	1,0668	1,0562	1,0370	89	1,0876	1,0720	1,0455
45	1,0679	1,0571	1,0377	90	1,0871*)	1,0713	1,0447
46	1,0690	1,0580	1,0384	91		1,0705	1,0438
47	1,0700	1,0589	1,0391	92		1,0696	1,0428
48	1,0710	1,0598	1,0397	93		1,0686	1,0416
49	1,0720	1,0607	1,0404	94		1,0674	1,0403
50	1,0730	1,0615	1,0410	95		1,0660	1,0388
51	1,0740	1,0623	1,0416	96		1,0644	1,0370
52	1,0749	1,0631	1,0423	97		1,0625	1,0350
53	1,0758	1,0638	1,0429	98		1,0604	1,0327
54	1,0767	1,0646	1,0434	99		1,0580	1,0301
55	1,0775	1,0653	1,0440	100		1,0553	1,0273
56	1,0783	1,0660	1,0445				

*) Die Dichtigkeit der mehr als 90 proc. Säure kann nicht bei 0° bestimmt werden, da sie bei dieser Temperatur fest wird.

XV. Tabelle für wasserhaltige Arsensäure nach *E. Kopp*, auf Anhydrid As_2O_5 und dreibasische Arsensäure AsO_4H_3 berechnet bei 15° C.

Specifisches Gewicht	% As_2O_5	% AsO_4H_3	Specifisches Gewicht	% As_2O_5	% AsO_4H_3
1,00	0,00	0,00	1,70	53,80	66,40
1,05	6,25	7.71	1,75	56,00	69,10
1,10	11,85	14,60	1,80	58,00	71,60
1,15	17,05	21,04	1,85	60,00	74,07
1,20	21,80	26,90	1,90	61,85	76,30
1,25	26,15	32,20	1,95	63,50	78,30
1,30	30,15	37,20	2,00	65,00	80,20
1,35	33,85	41,70	2,05	66,85	82,50
1,40	37,30	46,04	2,10	68,10	84,07
1,45	40,55	50,40	2,15	70,00	86,40
1,50	43,55	53,70	2,20	71,25	87,90
1,55	46,30	57,10	2,25	72,55	89,50
1,60	49,00	60,40	2,30	73,85	91,10
1,65	51,50	63,50			

XVI. Tabelle über den Gehalt an wasserfreier Phosphorsäure bei verschiedenem specifischem Gewichte. Temperatur 15,5° C. von *J. Watts*.

Spec. Gewicht	Procente	Spec. Gewicht	Procente	Spec. Gewicht	Procente	Spec. Gewicht	Procente
1,508	49,60	1,369	39,21	1,236	27,30	1,095	12,18
1,492	48,41	1,356	38,00	1,226	26,36	1,081	10,44
1,476	47,10	1,347	37,37	1,211	24,79	1,073	9,53
1,464	45,63	1,339	36,74	1,197	23,23	1,066	8,62
1,453	45,38	1,328	36,15	1,185	22,07	1,056	7,39
1,442	44,13	1,315	34,82	1,173	20,91	1,047	6,17
1,434	43,95	1,302	33,49	1,162	19,73	1,031	4,15
1,426	43,28	1,293	32,71	1,153	18,81	1,022	3,03
1,418	42,61	1,285	31,94	1,144	17,89	1,014	1,91
1,408	41,60	1,276	31,03	1,136	16,95	1,006	0,79
1,392	40,86	1,268	30,13	1,124	15,64		
1,384	40,12	1,257	29,16	1,113	14,33		
1,376	39,66	1,247	28,24	1,109	13,25		

XVII. Tabelle über den Gehalt der Lösungen von krystallisirter Weinsäure. Bei verschiedenem specifischem Gewichte nach *Gerlach* für 15° C. Wasser von 15° C. = 1.

Spec. Gewicht	% Weinsäure	Spec. Gewicht	% Weinsäure	Spec. Gewicht	% Weinsäure	Spec. Gewicht	% Weinsäure
1,0045	1	1,0761	16	1,1560	31	1,2441	46
1,0090	2	1,0813	17	1,1615	32	1,2504	47
1,0136	3	1,0865	18	1,1670	33	1,2568	48
1,0179	4	1,0917	19	1,1726	34	1,2632	49
1,0224	5	1,09693	20	1,1781	35	1,26962	50
1,0273	6	1,1020	21	1,1840	36	1,2762	51
1,0322	7	1,1072	22	1,1900	37	1,2828	52
1,0371	8	1,1124	23	1,1959	38	1,2894	53
1,0420	9	1,1175	24	1,2019	39	1,2961	54
1,04692	10	1,1227	25	1,20785	40	1,3027	55
1,0517	11	1,1282	26	1,2138	41	1,3093	56
1,0565	12	1,1338	27	1,2198	42	1,3169	57
1,0613	13	1,1393	28	1,2259	43		
1,0661	14	1,1449	29	1,2317	44		
1,0709	15	1,15047	30	1,2377	45		

XVIII. Tabelle über den Gehalt der Lösungen von krystallisirter Citronensäure, bei verschiedenem specifischem Gewichte nach *Gerlach* für 15° C. Wasser von 15° C. = 1.

Spec. Gewicht	% Citronensäure	Spec. Gewicht	% Citronensäure	Spec. Gewicht	% Citronensäure	Spec. Gewicht	% Citronensäure
1,0037	1	1,0718	18	1,1467	35	1,2307	52
1,0074	2	1,0762	19	1,1515	36	1,2359	53
1,0111	3	1,08052	20	1,1564	37	1,2410	54
1,0149	4	1,0848	21	1,1612	38	1,2462	55
1,0186	5	1,0889	22	1,1661	39	1,2514	56
1,0227	6	1,0930	23	1,17093	40	1,2572	57
1,0268	7	1,0972	24	1,1756	41	1,2627	58
1,0309	8	1,1014	25	1,1814	42	1,2683	59
1,0350	9	1,1060	26	1,1851	43	1,27382	60
1,03916	10	1,1106	27	1,1899	44	1,2794	61
1,0431	11	1,1152	28	1,1947	45	1,2849	62
1,0470	12	1,1198	29	1,1998	46	1,2904	63
1,0509	13	1,12439	30	1,2050	47	1,2960	64
1,0549	14	1,1288	31	1,2103	48	1,3015	65
1,0588	15	1,1333	32	1,2153	49	1,3071	66
1,0632	16	1,1378	33	1,22041	50		
1,0675	17	1,1422	34	1,2257	51		

XIX. Tabelle über den Gehalt der wässerigen schwefligen Säure bei verschiedenem specifischem Gewichte nach *F. Anthon*.

Spec. Gewicht	Procentgehalt an SO_2	Spec. Gewicht	Procentgehalt an SO_2
1,046	9,54	1,020	4,77
1,036	8,59	1,016	3,82
1,031	7,63	1,013	2,86
1,027	6,68	1,009	1,90
1,023	5,72	1,005	0,95

XX. Tabelle über das specifische Gewicht der wässerigen schwefeligen Säure von 0,5 bis 10% Säure bei 15° C. von *Scott*.

Procentgehalt an SO_2	Spec. Gewicht	Procentgehalt an SO_2	Spec. Gewicht	Procentgehalt an SO_2	Spec. Gewicht	Procentgehalt an SO_2	Spec. Gewicht
0,5	1,0028	3,0	1,0168	5,5	1,0302	8,0	1,0426
1,0	1,0056	3,5	1,0194	6,0	1,0328	8,5	1,0450
1,5	1,0085	4,0	1,0221	6,5	1,0353	9,0	1,0474
2,0	1,0113	4,5	1,0248	7,0	1,0377	9,5	1,0497
2,5	1,0141	5,0	1,0275	7,5	1,0401	10,0	1,0520

XXI. Tabelle über den Gehalt des wässerigen Kali an trocknem Kali K_2O und Kalihydrat KHO bei 15° C.

Spec. Gewicht	% K_2O	% KHO	Spec. Gewicht	% K_2O	% KHO	Spec. Gewicht	% K_2O	% KHO
1,3300	28,290	33,6	1,1979	18,671	22,0	1,0839	8,487	10,1
1,3131	27,158	32,4	1,1838	17,540	20,8	1,0703	7,355	8,75
1,2966	26,027	30,9	1,1702	16,408	19,5	1,0589	6,224	7,40
1,2805	24,895	29,6	1,1568	15,277	18,2	1,0478	5,002	5,95
1,2648	23,764	28,3	1,1437	14,145	16,8	1,0369	3,961	4,75
1,2493	22,632	26,9	1,1308	13,013	15,5	1,0260	2,829	3,36
1,2342	21,500	25,6	1,1182	11,882	14,2	1,0153	1,697	2,02
1,2268	20,935	24,9	1,1059	10,750	12,7	1,0050	0,5658	0,67
1,2122	19,803	23,7	1,0938	9,619	11,4			

XXII. Tabelle über den Gehalt der Lösungen von kohlensaurem Kali an trocknem Salz nach *Gerlach*.

Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.
1	1,00914	14	1,13199	27	1,26787	40	1,41870
2	1,01829	15	1,14179	28	1,27893	41	1,43104
3	1,02743	16	1,15200	29	1,28999	42	1,44338
4	1,03658	17	1,16222	30	1,30105	43	1,45573
5	1,04572	18	1,17243	31	1,31261	44	1,46807
6	1,05513	19	1,18265	32	1,32417	45	1,48041
7	1,06454	20	1,19286	33	1,33573	46	1,49314
8	1,07396	21	1,20344	34	1,34729	47	1,50588
9	1,08337	22	1,21402	35	1,35885	48	1,51861
10	1,09278	23	1,22459	36	1,37082	49	1,53135
11	1,10258	24	1,23517	37	1,38279	50	1,54408
12	1,11238	25	1,24575	38	1,39476	51	1,55728
13	1,12219	26	1,25681	39	1,40673	52	1,57048

XXIII. Tabelle über den Gehalt von Salpeterlösungen an salpetersaurem Kali nach *Gerlach*.

Procente	Spec. Gew.	Procente	Spec. Gew.
1	1,00641	12	1,07905
2	1,01283	13	1,08596
3	1,01924	14	1,09286
4	1,02566	15	1,09977
5	1,03207	16	1,10701
6	1,03870	17	1,11426
7	1,04534	18	1,12150
8	1,05197	19	1,12875
9	1,05861	20	1,13599
10	1,06524	21	1,14361
11	1,07215		

XXIV. Tabelle über den Gehalt von Natronlauge an Natriumoxyd Na_2O und Natronhydrat NaHO.

Specifisches Gewicht	% Na_2O	% NaHO	Specifisches Gewicht	% Na_2O	% NaHO
1,4285	30,220	38,97	1,3273	22,967	29,63
1,4193	29,616	38,21	1,3198	22,363	28,85
1,4101	29,011	37,43	1,3143	21,894	28,25
1,4011	28,407	36,65	1,3125	21,758	28,07
1,3923	27,802	35,87	1,3053	21,154	27,29
1,3836	27,200	35,09	1,2982	20,550	26,51
1,3751	26,594	34,31	1,2912	19,945	25,73
1,3668	25,989	33,53	1,2843	19,341	24,95
1,3586	25,385	32,75	1,2775	18,730	24,16
1,3505	24,780	31,97	1,2708	18,132	23,39
1,3426	24,176	31,19	1,2642	17,528	22,61
1,3349	23,572	30,41	1,2578	16,923	21,83

Specifisches Gewicht	% Na_2O	% NaHO	Specifisches Gewicht	% Na_2O	% NaHO
1,2515	16,319	21,05	1,1137	7,857	10,13
1,2453	15,714	20,27	1,1042	7,253	9,35
1,2392	15,110	19,49	1,0948	6,648	8,57
1,2280	14,506	18,71	1,0855	6,044	7,79
1,2178	13,901	17,93	1,0764	5,440	7,01
1,2058	13,297	17,15	1,0675	4,835	6,26
1,1948	12,692	16,37	1,0587	4,231	5,45
1,1841	12,088	15,59	1,0500	3,626	4,67
1,1734	11,484	14,49	1,0414	3,022	3,89
1,1630	10,879	14,03	1,0330	2,418	3,12
1,1528	10,275	13,25	1,0246	1,813	2,33
1,1428	9,670	12,47	1,0163	1,209	1,56
1,1330	9,066	11,69	1,0081	0,604	0,77
1,1233	8,462	10,91	1,0044	0,302	0,09

XXV. Tabelle über den Gehalt der Lösungen von kohlensaurem Natron (an krystallisirtem (10fach gewässertem) und an wasserfreiem Salze nach *H. Schiff.*

Specifisches Gewicht	Procente an krystallisirtem Salze	Procente an wasserfreiem Salze	Specifisches Gewicht	Procente an krystallisirtem Salze	Procente an wasserfreiem Salze
1,0038	1	0,370	1,1035	26	9,635
1,0076	2	0,747	1,1076	27	10,005
1,0114	3	1,112	1,1117	28	10,376
1,0153	4	1,482	1,1158	29	10,746
1,0192	5	1,853	1,1200	30	11,118
1,0231	6	2,223	1,1242	31	11,488
1,0270	7	2,594	1,1284	32	11,859
1,0309	8	2,965	1,1326	33	12,230
1,0348	9	3,335	1,1368	34	12,600
1,0388	10	3,706	1,1410	35	12,971
1,0428	11	4,076	1,1452	36	13,341
1,0468	12	4,447	1,1494	37	13,712
1,0508	13	4,817	1,1536	38	14,082
1,0548	14	5,188	1,1578	39	14,453
1,0588	15	5,558	1,1620	40	14,824
1,0628	16	5,929	1,1662	41	15,195
1,0668	17	6,299	1,1704	42	15,566
1,0708	18	6,670	1,1746	43	15,936
1,0748	19	7,041	1,1788	44	16,307
1,0789	20	7,412	1,1830	45	16,677
1,0830	21	7,782	1,1873	46	17,048
1,0871	22	8,153	1,1916	47	17,418
1,0912	23	8,523	1,1959	48	17,789
1,0953	24	8,894	1,2002	49	18,159
1,0994	25	9,264	1,2045	50	18,530

XXIV. Tabelle über den Kochsalzgehalt in Lösungen von verschiedenen Temperaturen nach *Gerlach*.

Temperaturgrade	0%	1%	2%	3%	4%
bei 0° C.	**1,00070**	1,0083	1,0159	1,0235	1,0312
1 -	1,0007	1,0083	1,0159	1,0235	1,0311
2 -	1,0008	1,0084	1,0159	1,0234	1,0310
3 -	1,0009	1,0084	1,0159	1,0234	1,0309
4 -	**1,00092**	1,0084	1,0159	1,0233	1,0308
5 -	1,0009	1,0083	1,0158	1,0232	1,0307
6 -	1,0008	1,0083	1,0157	1,0231	1,0305
7 -	1,0007	1,0082	1,0156	1,0230	1,0304
8 -	1,0007	1,0081	1,0155	1,0229	1,0303
9 -	1,0006	1,0080	1,0154	1,0228	1,0301
10 -	**1,00058**	1,0079	1,0153	1,0226	1,0300
11 -	1,0005	1,0078	1,0151	1,0225	1,0298
12 -	1,0004	1,0077	1,0150	1,0223	1,0296
13 -	1,0002	1,0075	1,0148	1,0221	1,0294
14 -	1,0001	1,0074	1,0147	1,0219	1,0292
15 -	**1,**	1,0072	1,0145	1,0217	1,0290
16 -	0,9999	1,0071	1,0143	1,0215	1,0288
17 -	0,9997	1,0069	1,0141	1,0213	1,0285
18 -	0,9996	1,0068	1,0139	1,0211	1,0283
19 -	0,9995	1,0066	1,0138	1,0209	1,0281
20 -	**0,99932**	1,0065	1,0136	1,0207	1,0278
21 -	0,9990	1,0062	1,0133	1,0204	1,0275
22 -	0,9988	1,0059	1,0130	1,0201	1,0272
23 -	0,9985	1,0055	1,0127	1,0198	1,0269
24 -	0,9982	1,0053	1,0124	1,0195	1,0266
25 -	**0,99795**	1,0050	1,0121	1,0192	1,0263
26 -	0,9977	1,0047	1,0118	1,0189	1,0260
27 -	0,9974	1,0045	1,0115	1,0186	1,0257
28 -	0,9971	1,0042	1,0112	1,0183	1,0253
29 -	0,9968	1,0039	1,0109	1,0179	1,0250
30 -	**0,99657**	1,0036	1,0106	1,0176	1,0246
35 -	0,9950	1,0019	1,0089	1,0158	1,0228
40 -	**0,99315**	1,0001	1,0070	1,0140	1,0209
45 -	0,9912	0,9981	1,0050	1,0119	1,0188
50 -	**0,98913**	0,9960	1,0028	1,0097	1,0166
55 -	0,9865	0,9934	1,0003	1,0071	1,0140
60 -	**0,98397**	0,9908	0,9977	1,0046	1,0114
65 -	0,9811	0,9880	0,9948	1,0016	1,0085
70 -	**0,97830**	0,9851	0,9919	0,9987	1,0055
75 -	0,9752	0,9821	0,9888	0,9956	1,0025
80 -	**0,97212**	0,9789	0,9858	0,9926	0,9995
85 -	0,9690	0,9758	0,9826	0,9894	0,9962
90 -	**0,96587**	0,9727	0,9795	0,9863	0,9931
95 -	0,9627	0,9695	0,9764	0,9832	0,9901
100 -	**0,95944**	0,9663	0,9732	0,9801	0,9870

Temperaturgrade	5%	6%	7%	8%	9%
bei 0° C.	1,03877	1,0465	1,0543	1,0621	1,0699
1 -	1,0386	1,0464	1,0542	1,0619	1,0696
2 -	1,0385	1,0462	1,0540	1,0618	1,0694
3 -	1,0384	1,0461	1,0538	1,0615	1,0692
4 -	1,0383	1,0459	1,0536	1,0613	1,0689
5 -	1,03815	1,0458	1,0534	1,0611	1,0687
6 -	1,0380	1,0456	1,0532	1,0608	1,0685
7 -	1,0378	1,0454	1,0530	1,0606	1,0682
8 -	1,0377	1,0453	1,0528	1,0604	1,0680
9 -	1,0375	1,0451	1,0526	1,0602	1,0677
10 -	1,03737	1,0449	1,0524	1,0599	1,0674
11 -	1,0371	1,0447	1,0522	1,0596	1,0671
12 -	1,0369	1,0444	1,0519	1,0594	1,0668
13 -	1,0367	1,0442	1,0516	1,0591	1,0665
14 -	1,0365	1,0439	1'0514	1,0588	1,0662
15 -	1,03623	1,0437	1,0511	1,0585	1,0659
16 -	1,0360	1,0434	1,0508	1,0582	1,0656
17 -	1,0357	1,0431	1,0505	1,0579	1,0653
18 -	1,0355	1,0429	1,0502	1,0576	1,0650
19 -	1,0352	1,0426	1,0500	1,0573	1,0647
20 -	1,03495	1,0423	1,0497	1,0570	1,0644
21 -	1,0346	1,0420	1,0494	1,0567	1,0641
22 -	1,0343	1,0417	1,0490	1,0564	1,0637
23 -	1,0340	1,0414	1,0487	1,0561	1,0634
24 -	1,0337	1,0411	1,0484	1,0557	1,0631
25 -	1,03340	1,0407	1,0481	1,0554	1,0627
26 -	1,0331	1,0404	1,0477	1,0550	1,0624
27 -	1,0327	1,0400	1,0474	1.0547	1,0620
28 -	1,0324	1,0397	1,0470	1,0543	1,0616
29 -	1,0320	1,0393	1,0467	1,0540	1,0613
30 -	1,03166	1,0390	1,0463	1,0536	1,0609
35 -	1,0298	1,0371	1,0444	1,0516	1,0589
40 -	1,02788	1,0351	1,0424	1,0496	1,0569
45 -	1,0257	1,0329	1,0401	1,0472	1,0544
50 -	1,02342	1,0306	1,0377	1,0449	1,0521
55 -	1,0209	1,0280	1,0351	1,0422	1,0494
60 -	1,0183	1,0254	1,0325	1,0396	1,0466
65 -	1,0153	1,0224	1,0295	1,0366	1,0437
70 -	1,01235	1,0195	1,0265	1,0336	1,0407
75 -	1,0093	1,0164	1,0235	1,0306	1,0377
80 -	1,00632	1,0134	1,0205	1,0276	1,0347
85 -	1,0031	1,0102	1,0173	1,0245	1,0316
90 -	0,99997	1,0071	1,0143	1,0214	1,0286
95 -	0,9969	1,0041	1,0112	1,0183	1,0255
100 -	0,99385	1,0010	1,0081	1,0152	1,0223

10°/o	11°/o	12°/o	13°/o	14°/o	15°/o
1,07764	1,0855	1,0933	1,1011	1,1089	**1,11668**
1,0774	1,0852	1,0930	1,1008	1,1086	1,1164
1,0771	1,0849	1,0927	1,1005	1,1083	1,1161
1,0768	1,0846	1,0924	1,1002	1,1080	1,1157
1,0766	1,0844	1,0921	1,0999	1,1077	1,1154
1,07635	1,0841	1,0919	1,0996	1,1074	**1,11512**
1,0761	1,0838	1,0916	1,0993	1,1070	1,1148
1,0758	1,0835	1,0912	1,0990	1,1067	1,1144
1,0755	1,0832	1,0909	1,0986	1,1064	1,1141
1,0752	1,0829	1,0906	1,0983	1,1060	1,1137
1,07496	1,0826	1,0903	1,0980	1,1057	**1,11334**
1,0746	1,0823	1,0899	1,0976	1,1053	1,1130
1,0743	1,0820	1,0896	1,0973	1,1049	1,1126
1,0740	1,0816	1,0893	1,0969	1,1046	1,1122
1,0737	1,0813	1,0889	1,0966	1,1042	1,1118
1,07335	1,0810	1,0886	1,0962	1,1038	1,1114
1,0730	1,0806	1,0883	1,0959	1,1035	1,1111
1,0727	1,0803	1,0879	1,0955	1,1031	1,1107
1,0724	1,0800	1,0875	1,0951	1,1027	1,1103
1,0721	1,0796	1,0872	1,0948	1,1023	1,1099
1,07175	1,0793	1,0868	1,0944	1,1019	**1,10947**
1,0714	1,0789	1,0865	1,0940	1,1015	1,1091
1,0711	1,0786	1,0861	1,0936	1,1012	1,1087
1,0707	1,0782	1,0858	1,0933	1,1008	1,1083
1,0704	1,0779	1,0854	1,0929	1,1004	1,1079
1,07005	1,0775	1,0850	1,0925	1,1000	**1,10749**
1,0697	1,0772	1,0846	1,0921	1,0996	1,1071
1,0693	1,0769	1,0843	1,0917	1,0992	1,1066
1,0690	1,0764	1,0839	1,0913	1,0987	1,1062
1,0686	1,0760	1,0835	1,0909	1,0983	1,1057
1,06824	1,0757	1,0831	1,0905	1,0979	**1,10530**
1,0662	1,0735	1,0808	1,0882	1,0955	1,1028
1,06407	1,0713	1,0786	1,0859	1,0931	**1,10039**
1,0617	1,0689	1,0761	1,0833	1,0906	1,0978
1,05921	1,0664	1,0736	1,0808	1,0880	**1,09521**
1,0565	1,0637	1,0708	1,0780	1,0852	1,0924
1,05373	1,0609	1,0681	1,0752	1,0824	**1,08955**
1,0508	1,0579	1,0651	1,0723	1,0795	1,0866
1,04779	1,0550	1,0622	1,0694	1,0765	**1,08373**
1,0448	1,0520	1,0592	1,0664	1,0736	1,0808
1,04181	1,0490	1,0562	1,0635	1,0707	**1,07787**
1,0388	1,0460	1,0532	1,0603	1,0677	1,0749
1,03569	1,0429	1,0502	1,0574	1,0646	**1,07187**
1,0326	1,0398	1,0471	1,0544	1,0617	1,0689
1,02947	1,0368	1,0441	1,0514	1,0587	**1,06594**

Temperaturgrade	16%	17%	18%	19%	20%
bei 0° C.	1,1248	1,1329	1,1410	1,1491	**1,15717**
1 -	1,1245	1,1325	1,1406	1,1487	1,1568
2 -	1,1241	1,1322	1,1403	1,1483	1,1564
3 -	1,1238	1,1319	1,1399	1,1479	1,1560
4 -	1,1235	1,1315	1,1395	1,1476	1,1556
5 -	1,1231	1,1312	1,1392	1,1472	**1,15521**
6 -	1,1228	1,1308	1,1388	1,1468	1,1548
7 -	1,1224	1,1304	1,1384	1,1464	1,1544
8 -	1,1221	1,1301	1,1380	1,1460	1,1540
9 -	1,1217	1,1297	1,1377	1,1457	1,1537
10 -	1,1213	1,1293	1,1373	1,1453	**1,15426**
11 -	1,1209	1,1289	1,1369	1,1448	1,1528
12 -	1,1206	1,1285	1,1365	1,1444	1,1524
13 -	1,1202	1,1281	1,1361	1,1440	1,1519
14 -	1,1198	1,1277	1,1356	1,1436	1,1515
15 -	1,1194	1,1273	1,1352	1,1431	**1,15107**
16 -	1,1190	1,1269	1,1348	1,1427	1,1506
17 -	1,1186	1,1265	1,1344	1,1423	1,1502
18 -	1,1182	1,1260	1,1339	1,1418	1,1497
19 -	1,1177	1,1256	1,1335	1,1414	1,1492
20 -	1,1173	1,1252	1,1331	1,1409	**1,14879**
21 -	1,1169	1,1248	1,1326	1,1405	1,1483
22 -	1,1165	1,1244	1,1322	1,1400	1,1478
23 -	1,1161	1,1239	1,1317	1,1395	1,1474
24 -	1,1157	1,1235	1,1313	1,1391	1,1469
25 -	1,1153	1,1231	1,1308	1,1386	**1,14640**
26 -	1,1148	1,1226	1,1304	1,1381	1,1459
27 -	1,1144	1,1221	1,1299	1,1376	1,1454
28 -	1,1139	1,1217	1,1294	1,1372	1,1449
29 -	1,1135	1,1212	1,1289	1,1367	1,4444
30 -	1,1130	1,1208	1,1285	1,1362	**1,14390**
35 -	1,1105	1,1182	1,1259	1,1336	1,1413
40 -	1,1080	1,1157	1,1233	1,1310	**1,13861**
45 -	1,1055	1,1131	1,1208	1,1284	1,1361
50 -	1,1029	1,1105	1,1182	1,1259	**1,13352**
55 -	1,1000	1,1076	1,1153	1,1229	1,1305
60 -	1,0971	1,1047	1,1123	1,1208	**1,12752**
65 -	1,0942	1,1018	1,1094	1,1170	1,1246
70 -	1,0913	1,0989	1,1065	1,1140	**1,12162**
75 -	1,0884	1,0960	1,1035	1,1111	1,1187
80 -	1,0855	1,0930	1,1006	1,1082	**1,15178**
85 -	1,0828	1,0901	1,0977	1,1053	1,1129
90 -	1,0795	1,0871	1,0948	1,1024	**1,10999**
95 -	1,0765	1,0842	1,0918	1,0994	1,1070
100 -	1,0736	1,0812	1,0888	1,0964	**1,10406**

21%	22%	23%	24%	25%	26%
1,1655	1,1739	1,1822	1,1906	1,19897	1,2073
1,1651	1,1735	1,1818	1,1902	1,1985	1,2069
1,1647	1,1731	1,1814	1,1898	1,1981	1,2064
1,1643	1,1727	1,1810	1,1893	1,1977	1,2060
1,1639	1,1722	1,1806	1,1889	1,1973	1,2056
1,1635	1,1718	1,1802	1,1885	1,19681	1,2051
1,1631	1,1714	1,1797	1,1880	1,1964	1,2047
1,1627	1,1710	1,1793	1,1876	1,1959	1,2042
1,1623	1,1706	1,1789	1,1872	1,1954	1,2037
1,1619	1,1702	1,1784	1,1867	1,1950	1,2033
1,1615	1,1698	1,1780	1,1863	1,19454	1,2028
1,1611	1,1693	1,1776	1,1858	1,1941	1,2023
1,1606	1,1689	1,1771	1,1854	1,1936	1,2019
1,1602	1,1684	1,1767	1,1849	1,1932	1,2014
1,1597	1,1680	1,1762	1,1845	1,1927	1,2010
1,1593	1,1675	1,1758	1,1840	1,19228	1,2005
1,1588	1,1671	1,1753	1,1835	1,1917	1,2000
1,1584	1,1666	1,1748	1,1830	1,1912	1,1994
1,1579	1,1661	1,1743	1,1825	1,1906	1,1988
1,1574	1,1656	1,1738	1,1819	1,1901	1,1983
1,1569	1,1651	1,1733	1,1814	1,18956	1,1977
1,1565	1,1646	1,1728	1,1809	1,1891	1,1972
1,1560	1,1641	1,1723	1,1804	1,1886	1,1967
1,1555	1,1636	1,1718	1,1799	1,1881	1,1962
1,1550	1,1632	1,1713	1,1794	1,1877	1,1957
1,1545	1,1627	1,1708	1,1789	1,18709	1,1952
1,1540	1,1621	1,1703	1,1784	1,1865	1,1947
1,1535	1,1616	1,1698	1,1779	1,1860	1,1941
1,1530	1,1611	1,1692	1,1774	1,1855	1,1936
1,1525	1,1606	1,1687	1,1768	1,1849	1,1930
1,1520	1,1601	1,1682	1,1763	1,18439	1,1925
1,1493	1,1574	1,1655	1,1736	1,1817	1,1897
1,1467	1,1547	1,1628	1,1709	1,17892	1,1870
1,1441	1,1521	1,1601	1,1681	1,1761	1,1841
1,1415	1,1494	1,1574	1,1653	1,17326	1,1812
1,1385	1,1464	1,1544	1,1623	1,1703	1,1782
1,1355	1,1434	1,1514	1,1594	1,16732	1,1753
1,1325	1,1405	1,1484	1,1564	1,1614	1,1723
1,1296	1,1375	1,1455	1,1535	1,16144	1,1694
1,1266	1,1346	1,1425	1,1505	1,1584	1,1664
1,1237	1,1316	1,1395	1,1475	1,15540	1,1633
1,1208	1,1287	1,1366	1,1445	1,1524	1,1603
1,1179	1,1257	1,1336	1,1415	1,14941	1,1573
1,1149	1,1228	1,1306	1,1385	1,1464	1,1543
1,1119	1,1198	1,1276	1,1355	1,14338	1,1512

XXVII. Tabelle über den Gehalt der Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist) an Ammoniak (NH_3) bei verschiedenem specifischem Gewichte. Temperatur 14° C. Von *Carius*.

Specifisches Gewicht	Ammoniak-procente	Specifisches Gewicht	Ammoniak-procente	Specifisches Gewicht	Ammoniak-procente
0,8844	**36,0**	**0,9078**	**26,0**	**0,9380**	**16,0**
0,8848	35,8	0,9083	25,8	0,9386	15,8
0,8852	35,6	0,9089	25,6	0,9393	15,6
0,8856	35,4	0,9094	25,4	0,9400	15,4
0,8860	35,2	0,9100	25,2	0,9407	15,2
0,8864	**35,0**	**0,9106**	**25,0**	**0,9414**	**15,0**
0,8868	34,8	0,9111	24,8	0,9420	14,8
0,8872	34,6	0,9116	24,6	0,9427	14,6
0,8877	34,4	0,9122	24,4	0,9434	14,4
0,8881	34,2	0,9127	24,2	0,9441	14,2
0,8885	**34,0**	**0,9133**	**24,0**	**0,9449**	**14,0**
0,8889	33,8	0,9139	23,8	0,9456	13,8
0,8894	33,6	0,9145	23,6	0,9463	13,6
0,8898	33,4	0,9150	23,4	0,9470	13,4
0,8903	33,2	0,9156	23,2	0,9477	13,2
0,8907	**33,0**	**0,9162**	**23,0**	**0,9484**	**13,0**
0,8911	32,8	0,9168	22,8	0,9491	12,8
0,8916	32,6	0,9174	22,6	0,9498	12,6
0,8920	32,4	0,9180	22,4	0,9505	12,4
0,8925	32,2	0,9185	22,2	0,9512	12,2
0,8929	**32,0**	**0,9191**	**22,0**	**0,9520**	**12,0**
0,8934	31,8	0,9197	21,8	0,9527	11,8
0,8938	31,6	0,9203	21,6	0,9534	11,6
0,8943	31,4	0,9209	21,4	0,9542	11,4
0,8948	31,2	0,9215	21,2	0,9549	11,2
0,8953	**31,0**	**0,9221**	**21,0**	**0,9556**	**11,0**
0,8957	30,8	0,9227	20,8	0,9563	10,8
0,8962	30,6	0,9233	20,6	0,9571	10,6
0,8967	30,4	0,9239	20,4	0,9578	10,4
0,8971	30,2	0,9245	20,2	0,9586	10,2
0,8976	**30,0**	**0,9251**	**20,0**	**0,9593**	**10,0**
0,8981	29,8	0,9257	19,8	0,9601	9,8
0,8986	29,6	0,9264	19,6	0,9608	9,6
0,8991	29,4	0,9271	19,4	0,9616	9,4
0,8996	29,2	0,9277	19,2	0,9623	9,2
0,9001	**29,0**	**0,9283**	**19,0**	**0,9631**	**9,0**
0,9006	28,8	0,9289	18,8	0,9639	8,8
0,9011	28,6	0,9296	18,6	0,9647	8,6
0,9016	28,4	0,9302	18,4	0,9654	8,4
0,9021	28,2	0,9308	18,2	0,9662	8,2
0,9026	**28,0**	**0,9314**	**18,0**	**0,9670**	**8,0**
0,9031	27,8	0,9321	17,8	0,9677	7,8
0,9036	27,6	0,9327	17,6	0,9685	7,6
0,9041	27,4	0,9333	17,4	0,9693	7,4
0,9047	27,2	0,9340	17,2	0,9701	7,2
0,9052	**27,0**	**0,9347**	**17,0**	**0,9709**	**7,0**
0,9057	26,8	0,9353	16,8	0,9717	6,8
0,9063	26,6	0,9350	16,6	0,9725	6,6
0,9068	26,4	0,9366	16,4	0,9733	6,4
0,9073	26.2	0,9373	16,2	0,9741	6,2

Specifisches Gewicht	Ammoniak-procente	Specifisches Gewicht	Ammoniak-procente	Specifisches Gewicht	Ammoniak-procente
0,9749	**6,0**	**0,9831**	**4,0**	**0,9915**	**2,0**
0,9757	5,8	0,9839	3,8	0,9924	1,8
0,9765	5,6	0,9847	3,6	0,9932	1,6
0,9773	5,4	0,9855	3,4	0,9941	1,4
0,9781	5,2	0,9863	3,2	0,9950	1,2
0,9790	**5,0**	**0,9873**	**3,0**	**0,9959**	**1,0**
0,9799	4,8	0,9882	2,8	0,9967	0,8
0,9807	4,6	0,9890	2,6	0,9975	0.6
0,9815	4,4	0,9899	2,4	0,9983	0,4
0.9823	4,2	0,9907	2.2	0,9990	0,2

XXVIII. Tabelle über die specifischen Gewichte der wässerigen Lösungen von krystallisirtem fünffach gewässertem Zinnchlorid ($SnCl_4 + 5H_2O$) bei 15° C. nach *Gerlach.*

Procent-gehalt	Spec. Gewicht	Procent-gehalt	Spec. Gewicht	Procent-gehalt	Spec. Gewicht	Procent-gehalt	Spec. Gewicht
0	1,000	24	1,151	48	1,347	72	1,614
1	1,006	**25**	**1,1581**	49	1,357	73	1,627
2	1,012	26	1,165	**50**	**1,3661**	74	1,641
3	1,018	27	1,173	51	1,376	**75**	**1,6543**
4	1,024	28	1,180	52	1,386	76	1,669
5	**1,0298**	29	1,187	53	1,396	77	1,683
6	1,036	**30**	**1,1947**	54	1,406	78	1,698
7	1,042	31	1,202	**55**	**1,4154**	79	1,712
8	1,048	32	1,210	56	1,426	**80**	**1,7271**
9	1,053	33	1,218	57	1,437	81	1,743
10	**1,0593**	34	1,226	58	1,447	82	1,759
11	1,066	**35**	**1,2338**	59	1,458	83	1,775
12	1,072	36	1,242	**60**	**1,4684**	84	1,791
13	1,078	37	1,250	61	1,480	**85**	**1,8067**
14	1,084	38	1,259	62	1,491	86	1,824
15	**1,0905**	39	1,267	63	1,503	87	1,842
16	1,097	**40**	**1,2755**	64	1,514	88	1,859
17	1,104	41	1,281	**65**	**1,5255**	89	1,876
18	1,110	42	1,293	66	1,538	**90**	**1,8939**
19	1,117	43	1,302	67	1,550	91	1,913
20	**1,1236**	44	1,310	68	1,563	92	1,932
21	1,130	**45**	**1,3193**	69	1,575	93	1,950
22	1,137	46	1,329	**70**	**1,5873**	94	1,969
23	1,144	47	1,338	71	1,601	**95**	**1,9881**

XXIX. Tabelle über den Procentgehalt einer wässerigen Lösung von krystallisirtem fünffach gewässertem Zinnchlorid ($SnCl_4 + 5 H_2O$) entsprechend den Aräometergraden nach *Beaumé*, bei 15° C. nach *Gerlach*.

Grade *Beaumé*	Procent-gehalt	Grade *Beaumé*	Procent-gehalt	Grade *Beaumé*	Procent-gehalt	Grade *Beaumé*	Procent-gehalt
0	0,00	19	23,61	38	48,38	57	73,82
1	1,20	20	24,90	39	49,69	58	75,18
2	2,40	21	26,20	40	51,00	59	76,54
3	3,60	22	27,50	41	52,33	60	77,90
4	4,80	23	28,80	42	53,66	61	79,23
5	6,00	24	30,10	43	54,99	62	80,56
6	7,20	25	31,40	44	56,32	63	81,89
7	8,40	26	32,70	45	57,65	64	83,22
8	9,60	27	34,00	46	58,98	65	84,55
9	10,80	28	35,30	47	60,31	66	85,88
10	12,00	29	36,60	48	61,64	67	87,21
11	13,29	30	37,90	49	62,97	68	88,54
12	14,58	31	39,21	50	64,30	69	89,87
13	15,87	32	40,52	51	65,66	70	91,20
14	17,16	33	41,83	52	67,02	71	92,53
15	18,45	34	43,14	53	68,38	72	93,86
16	19,74	35	44,45	54	69,74	73	95,19
17	21,03	36	45,76	55	71,10		
18	22,32	37	47,07	56	72,46		

XXX. Tabelle über das specifische Gewicht der Lösungen von krystallisirtem Eisenvitriol ($Fe SO_4 + 7 H_2O$) bei 15° C. nach *Gerlach*.

Procent-gehalt	Specifisches Gewicht	Procent-gehalt	Specifisches Gewicht	Procent-gehalt	Specifisches Gewicht
0	1,000	14	1,077	28	1,161
1	1,005	15	1,082	29	1,168
2	1,011	16	1,088	30	1,174
3	1,016	17	1,094	31	1,180
4	1,021	18	1,100	32	1,187
5	1,027	19	1,106	33	1,193
6	1,032	20	1,112	34	1,200
7	1,037	21	1,118	35	1,206
8	1,043	22	1,125	36	1,213
9	1,048	23	1,131	37	1,219
10	1,054	24	1,137	38	1,226
11	1,059	25	1,143	39	1,232
12	1,065	26	1,149	40	1,239
13	1,071	27	1,155		

XXXI. Tabelle über das specifische Gewicht der Lösungen von krystallisirtem Kupfervitriol ($CaSO_4 + 5 H_2O$) bei 15^0 C. nach *Gerlach*.

Procent-gehalt	Specifisches Gewicht	Procent-gehalt	Specifisches Gewicht	Procent-gehalt	Specifisches Gewicht
0	1,000	9	1,062	18	1,129
1	1,007	10	1,069	19	1,137
2	1,013	11	1,076	20	1,144
3	1,020	12	1,084	21	1,152
4	1,027	13	1,091	22	1,160
5	1,033	14	1,099	23	1,169
6	1,040	15	1,106	24	1,177
7	1,048	16	1,114	25	1,185
8	1,055	17	1,121		

XXXII. Die Salpeterprobe von *Anthon*.

Wie auf Seite 173 angegeben, wird nach *Anthon* das spec. Gewicht einer reinen Salpeterlösung durch Zusatz von Natronsalpeter merklich erhöht, d. h. Wasser kann bei einer bestimmten Temperatur mehr von einem Gemische von Kali und Natronsalpeter aufnehmen, als von Kalisalpeter allein. Mischt man zu einer gewissen Menge Kalisalpeter etwas Natronsalpeter und setzt, dieselbe mittlere Temperatur während des ganzen Versuches einhaltend, so lange Wasser hinzu, bis Alles gelöst ist, so wird diese Lösung ein geringeres spec. Gewicht haben, als eine mit unzureichender Wassermenge bereitete, weil letztere verhältnissmässig mehr Natronsalpeter aufnimmt und nur Kalisalpeter ungelöst zurücklässt. *Anthon* empfiehlt das Gemenge trocken zu wägen, sodann mit der Hälfte seines Gewichtes destillirten Wassers zu übergiessen, zu schütteln und auf die Temperatur von 13^0 R. = $16,25^0$ C. zu bringen, dann das spec. Gewicht mittelst eines Aräometers oder des Tausendgranfläschchens zu bestimmen.

Es soll bei 13^0 R. die gesättigte reine Salpeterlösung 1,140 sp. G. haben,

die Lösung des Gemenges mit	1 % Natronsalpeter	1,163
	2 %	1,179
	3 %	1,196
	4 %	1,203
	5 %	1,210
	6 %	1,217
	7 %	1,223

Die Lösung des Gemenges mit	8 %	Natronsalpeter	1,229 sp. G.
	9 %		1,235
	10 %		1,242
	40 %		1,436
	45 %		1,464
	47 %		1,475

Diese Unterschiede fallen allerdings so weit auseinander, dass sie an einem guten Aräometer leicht erkannt werden können; allein sehr grosse Unsicherheit schliesst das Verfahren doch ein, theils weil die Dichtigkeiten reiner Kalisalpeterlösungen auch bei kleinen Temperaturabweichungen sich wesentlich ändern, theils weil die Löslichkeitsverhältnisse des Natronsalpeters in gesättigten Lösungen von Kalisalpeter bei verschiedenen Temperaturen sehr wechseln. Die Methode kann zu einer ungefähren Bestimmung dienlich sein.

XXXIII. Alkoholometrie.

Man versteht in der Regel unter Alkoholometrie die Lehre: aus dem specifischen Gewichte eines Weingeistes dessen Gehalt an absolutem Alkohol zu finden.

Den bekanntesten Reductionstabellen, welche die den verschiedenen Gewichten entsprechenden Alkoholgehalte angeben, sind einige Bemerkungen vorauszuschicken.

1) Die gebräuchlichsten Reductionen geben die Volumprocente an Alkohol an, nicht die Gewichtsprocente, welche den spec. Gewichten seiner wässerigen Mischung entsprechen. Dies darum, weil im Handel der Weingeist viel häufiger dem Maasse nach, als dem Gewichte nach verkauft wird.

Tabelle *d* giebt das Mittel an die Hand, um vorkommenden Falls die Volumprocente auf die Gewichtsprocente zurückzuführen.

2) Beachtenswerth bei allen Bestimmungen des specifischen Gewichts ist die Temperatur, bei welcher der Versuch angestellt wird, weil die ausdehnende Wirkung der Wärme natürlich eine Verminderung des spec. Gewichts zur Folge hat. Die Reductionstabellen beziehen sich daher alle auf eine bestimmte Temperatur, und wird eine Probe nicht genau bei dieser Temperatur angestellt, so bedarf das direct gefundene Resultat einer Correctur. Tabelle *c* giebt für Temperaturen zwischen ungefähr 4° und 18° R., über deren Grenzen hinaus selten Messungen des spec. Gewichts gemacht werden, die Mittel zur Correctur an die Hand.

Das gewöhnlichste Alkoholometer ist das von *Tralles*. Es ist in Deutschland das gesetzliche Mittel zur Bestimmung des Alkoholgehaltes. *Tralles* führt seine Bestimmungen auf die Normaltemperatur 14,44° R. = 60° F. zurück. Die Grade des Instruments geben, wenn bei der Normaltemperatur gemessen wurde, die Volumprocente direct an. Nachfolgende Tabelle *a* zeigt die entsprechenden specifischen Gewichte, so dass jedes gute Aräometer zum Ermitteln der Volumprocente dienen kann. In Oesterreich ist das Instrument ebenfalls eingeführt, nur mit dem Unterschiede, dass die Angaben auf die Normaltemperatur 12° R. zurückgeführt sind. In Frankreich ist es ganz ebenso, das gesetzliche Instrument giebt direct die Volume an absolutem Alkohol an, wenn bei 12° R. = 15° C. gemessen wird. Man nennt es daselbst Centesimal-Alkoholometer oder Alkoholometer von *Gay-Lussac*. Seine Angaben weichen, wie Tabelle *b* ausweist, von jenen der Tabelle *a* sehr wenig ab.

a) Tabelle zur Zurückführung der spec. Gewichte des Weingeistes auf die Volumprocente an Alkohol nach *Tralles*. *)

Alkoholgehalt Volumproc.	Weingeist spec. Gew. bei 60° F. (12,44° R.) (15,55° C.)	Unterschiede	Alkoholgehalt Volumproc.	Weingeist spec. Gew. bei 60° F.	Unterschiede	Alkoholgehalt Volumproc.	Weingeist spec. Gew. bei 60° F.	Unterschiede
0	9991		15	9802	11	30	9646	12
1	9976	15	16	9791	10	31	9634	12
2	9961	14	17	9781	10	32	9622	13
3	9947	14	18	9771	10	33	9609	13
4	9933	14	19	9761	10	34	9596	13
5	9919	13	20	9751	10	35	9583	13
6	9906	13	21	9741	10	36	6570	13
7	9893	12	22	9731	11	37	9556	14
8	9881	12	23	9720	10	38	9541	15
9	9869	12	24	9710	10	39	9526	15
10	9857	12	25	9700	11	40	9510	16
11	9845	11	26	9689	10	41	9494	16
12	9834	11	27	9679	11	42	9478	16
13	9823	11	28	9668	11	43	9461	17
14	9812	10	29	9657	11	44	9444	17

*) Die Colonne der Differenzen hat folgenden Sinn. Es sei z. B. das spec. Gewicht zu 0,9757 gefunden, das liegt zwischen 0,9751 und 0,9761 des entsprechenden Volums Alkohol, also zwischen 19 und 20 %. Die Differenz der beiden nächsten specifischen Gewichte beträgt 10. Die Zahl 0,9757 ist $^6/_{10}$ grösser als die nächste kleinere in der Tabelle, darum ist der entsprechende Alkoholgehalt in Volumprocenten = 19,6.

Alkoholgehalt Volumproc.	Weingeist spec. Gew. bei 60° F. (12,44° R. 15,55° C.)	Unterschiede	Alkoholgehalt Volumproc.	Weingeist spec. Gew. bei 60° F.	Unterschiede	Alkoholgehalt Volumproc.	Weingeist spec. Gew. bei 60° F.	Unterschiede
45	9427	17	64	9036	23	83	8547	28
46	9409	18	65	9013	23	84	8518	29
47	9391	18	66	8989	24	85	8488	30
48	9373	18	67	8965	24	86	8458	30
49	9354	19	68	8941	24	87	8428	30
50	9335	19	69	8917	24	88	8397	31
51	9315	20	70	8892	25	89	8365	32
52	9295	20	71	8867	25	90	8332	33
53	9275	20	72	8842	25	91	8299	33
54	9254	21	73	8817	25	92	8265	34
55	9234	20	74	8791	26	93	8230	35
56	9213	21	75	8765	26	94	8194	36
57	9192	22	76	8739	26	95	8157	37
58	9170	22	77	8712	27	96	8118	39
59	9148	22	78	8685	27	97	8077	41
60	9126	22	79	8658	27	98	8034	43
61	9104	22	80	8631	27	99	7988	46
62	9082	22	81	8603	28	100	7939	49
63	9059	23	82	8575	28			

b) Tabelle zur Zurückführung des specifischen Gewichtes des Weingeistes auf Volumprocente an Alkohol nach *Gay-Lussac*.

Alkoholgehalt nach *Gay-Lussac's* Alkoholometer. Volumprocente	Spec. Gewicht des Weingeistes bei 15° C.	Alkoholgehalt nach *Gay-Lussac's* Alkoholometer. Volumprocente	Spec. Gewicht des Weingeistes bei 15° C.
100	0,7947	60	0,9141
95	0,8168	55	0,9248
90	0,8346	50	0,9348
85	0,8502	45	0,9440
80	0,8645	40	0,9523
75	0,8799	35	0,9595
70	0,8907	10	0,9656
65	0,9027	0	1,0000

c) Tabelle zur Zurückführung der Grade des *Tralles*'schen Procentaräometers auf die verschiedenen Temperaturen, bei welchen der Versuch ausgeführt worden *).

Wahrer Alkoholgehalt in Volumproc. bei 60° F. 15,55° C. 12,44° R.	Angabe des gläsernen Alkoholometers nach *Tralles*.					
	40° F. 4,44° C. 3,56° R.	45° F. 7,22° C. 5,78° R.	50° F. 10° C. 8° R.	55° F. 12,78° C. 10,22° R.	65° F. 18,33° C. 14,67° R.	70° F. 21,11° C. 16,89° R.
5	4,5	4,6	4,6	4,8	5,3	5,8
10	9,1	9,2	9,3	9,7	10,4	11,0
15	13,3	13,6	14,1	14,5	15,6	16,3
16	14,1	14,4	15,0	15,4	16,6	17,4
17	14,9	15,3	15,9	16,3	17,6	18,5
18	15,7	16,2	16,8	17,2	18,7	19,6
19	16,5	17,0	17,6	18,2	19,7	20,7
20	17,4	17,9	18,5	19,2	20,8	21,8
21	18,2	18,8	19,4	20,0	21,8	22,8
22	19,0	19,6	20,3	20,8	22,8	23,9
23	19,8	20,5	21,2	21,6	23,8	24,9
24	20,6	21,3	22,1	22,4	24,8	25,0
25	21,3	22,2	23,0	24,1	25,9	27,1
26	22,1	23,1	23,9	25,0	26,9	28,1
27	23,0	23,9	24,8	25,9	28,0	29,2
28	23,8	24,8	25,7	26,8	29,0	30,2
29	24,7	25,6	26,6	27,9	30,1	31,2
30	25,5	26,5	27,6	28,8	31,2	32,2
31	26,2	27,5	28,6	29,8	32,2	33,3
32	26,9	28,5	29,6	30,8	33,2	34,3
33	27,6	29,5	30,6	31,8	34,2	35,4
34	28,4	30,6	31,6	32,8	35,2	36,4
35	30,2	31,4	32,6	33,8	36,3	37,5
36	31,2	32,4	33,6	34,8	37,3	38,5
37	32,2	33,4	34,6	35,8	38,3	39,5
38	33,2	34,5	35,7	36,9	39,3	40,4
39	34,2	35,5	36,7	37,9	40,2	41,4
40	35,1	36,5	37,7	38,9	41,2	42,4
41	36,1	37,5	38,7	39,9	42,2	43,4
42	37,1	38,5	39,7	40,9	43,2	44,4
43	38,2	39,5	40,7	41,9	44,2	45,3
44	39,2	40,5	41,7	42,9	45,2	46,3
45	40,3	41,5	42,7	43,8	46,2	47,3
46	41,3	42,5	43,7	44,8	47,2	48,3
47	42,3	43,5	44,7	45,7	48,2	49,3
48	43,3	44,6	45,7	46,9	49,1	50,2

*) Ein Beispiel über den Gebrauch der Tabelle zur Erläuterung. Die Temperatur des Weingeistes zur Zeit des Versuches sei 10° C., das Alkoholometer zeige 41°, dies liegt zwischen den Zahlen 40,7 und 41,7 (in der Colonne 50° F., 10° C.); in der Colonne der Normaltemperatur entsprechen diese Zahlen den Zahlen 43 und 44. Der Unterschied zwischen 40,7 und 41,7 = 1 in 10 Theile getheilt und 3 derselben der kleinern zugelegt, giebt 41°, also entspricht diese dem Procentgehalte 43,3 bei der Normaltemperatur.

Wahrer Alkoholgehalt in Volumproc. bei 50° F. 15,55° C. 12,44° R.	Angabe des gläsernen Alkoholometers nach *Tralles*.					
	40° C. 4,44° C. 3,56° R.	45° F. 7,22° C. 5,78° R.	50° F. 10° C. 8° R.	55° F. 12,78° C. 10,22° R.	65° F. 18,33° C. 14,67° R.	70° F. 21,11° C. 16,89° R.
49	44,4	45,6	46,7	47,9	50,1	51,2
50	45,4	46,6	47,7	48,9	51,1	52,2
51	46,4	47,6	48,7	49,9	52,1	53,2
52	47,5	48,6	49,7	50,9	53,1	54,2
53	48,5	49,6	50,7	51,9	54,1	55,2
54	49,5	50,6	51,8	52,9	55,1	56,2
55	50,5	51,6	52,8	53,9	56,1	57,2
56	51,5	52,6	53,8	54,9	57,1	58,2
57	52,5	53,6	54,8	55,9	58,1	59,2
58	53,5	54,6	55,8	56,9	59,1	60,2
59	54,5	55,6	56,8	57,9	60,1	61,2
60	55,6	56,7	57,8	58,9	61,1	62,2
61	56,6	57,7	58,8	59,9	62,1	63,2
62	57,6	58,7	59,9	60,9	63,1	64,2
63	58,6	59,7	60,8	61,9	64,0	65,1
64	59,6	60,7	61,8	62,9	65,0	66,1
65	60,6	61,7	62,8	63,9	66,0	67,1
66	61,6	62,7	63,8	64,9	67,0	68,1
67	62,6	63,7	64,8	65,9	68,0	69,1
68	63,6	64,7	65,8	66,9	69,0	70,1
69	64,6	65,7	66,8	67,9	70,0	71,1
70	65,7	66,8	67,9	69,0	71,0	72,1
71	66,7	67,8	68,9	70,0	72,0	73,1
72	67,7	68,8	69,9	71,0	73,0	74,1
73	68,7	69,8	70,9	72,0	74,0	75,1
74	69,7	70,8	71,9	73,0	75,0	76,1
75	70,7	71,8	72,9	74,0	76,0	77,1
76	71,7	72,8	73,9	75,0	77,0	78,1
77	72,7	73,8	74,9	76,0	78,0	79,1
78	73,7	74,8	75,9	77,0	79,0	80,1
79	74,7	75,8	76,9	78,0	80,0	81,1
80	75,8	76,9	78,0	79,0	81,0	82,1
81	76,8	77,0	79,0	80,0	82,0	83,1
82	77,8	78,9	80,0	81,0	83,0	84,1
83	78,8	79,9	81,0	82,0	84,0	85,0
84	79,8	80,0	82,0	83,0	85,0	86,0
85	80,9	81,9	83,0	84,0	86,0	87,0
86	81,9	82,9	84,0	85,0	87,0	88,0
87	82,9	83,9	85,0	86,0	88,0	89,9
88	84,0	85,0	86,0	87,0	89,0	90,0
89	85,0	86,0	87,0	88,0	90,0	91,0
90	86,1	87,1	88,1	89,1	91,0	92,0

Es sind noch einige Verhältnisse von praktischem Interesse bei alkoholometrischen Bestimmungen.

1) kann es erwünscht sein, die gefundenen Volumprocente in Gewichtsprocente umzuwandeln. Die nachfolgende Tabelle *d* giebt hierzu Anleitung;

2) ist leider noch zuweilen ein sogenanntes Gewichtsalkoholometer von *Richter* (auch *Stoppani*'sches genannt) in Gebrauch, welches aber ganz falsche Angaben macht; man vergleiche Tabelle *d*;

3) hat man sich zuweilen mit einem gewöhnlichen Aräometer von *Beaumé*, *Beck* etc. zu behelfen, um aus seinen Angaben die Alkoholprocente von weingeistigen Flüssigkeiten zu erkennen. Um das Nachschlagen in zwei Tabellen zu ersparen, finden sich sowohl die specifischen Gewichte, als auch die Grade der genannten empirischen Aräometer neben die entsprechenden Volum- und Gewichtsprocente zusammengestellt.

d) Tabelle, welche specifisches Gewicht, Volumprocente, Gewichtsprocente und die Angaben verschiedener Aräometer vergleicht.

Volumprocente nach *Tralles*	Gewichtsprocente	Sogen. Gewichtsprocente nach *Richter*	Aräometer von			Specifisches Gewicht nach	
			Beck Grade	*Beaumé* Grade	*Cartier* Grade	*Brix*	*Gay-Lussac*
0	0	0	0,0	10	11	1,0000	1,0000
1	0,80	—	—	—	—	0,9985	—
2	1,60	—	—	—	—	9970	—
3	2,40	—	—	—	—	9956	—
4	3,20	—	1,0	—	—	9942	—
5	4,04	4,00	1,2	11	12	9928	—
6	4,81	—	1,4	—	—	9915	—
7	5,62	—	1,6	—	—	9902	—
8	6,43	—	1,9	—	—	9890	—
9	7,24	—	2,1	—	—	9878	—
10	8,05	7,50	2,3	12	—	9866	—
11	8,87	—	2,5	—	—	9854	—
12	9,69	—	2,7	—	13	9844	—
13	10,51	—	2,9	—	—	9832	—
14	11,33	—	3,1	—	—	9821	—
15	12,15	10,58	3,3	—	—	9811	—
16	12,98	—	3,5	13	—	9800	—
17	13,80	—	3,6	—	—	9790	—
18	14,63	—	3,8	—	—	9780	—
19	15,46	—	4,0	—	14	9770	—
20	16,28	13,55	4,2	—	—	9760	—
21	17,11	—	4,4	—	—	9750	—
22	17,95	—	4,6	—	—	9740	—
23	18,78	—	4,8	14	—	9729	—
24	19,62	—	4,9	—	—	9719	—
25	20,46	16,60	5,1	—	—	9709	—
26	21,30	—	5,3	—	15	9698	—

Volumprocente nach *Tralles*	Gewichtsprocente	Sogen. Gewichtsprocente nach *Richter*	Aräometer von			Specifisches Gewicht nach	
			Beck Grade	*Beaumé* Grade	*Cartier* Grade	*Brix*	*Gay-Lussac*
27	22,14	16,60	5,5	14	15	0,9688	—
28	22,99	—	5,7	—	—	9677	—
29	23,84	—	5,9	15	—	9666	—
30	24,69	19,78	6,1	—	—	9655	0,9656
31	25,55	—	6,4	—	—	9643	—
32	26,41	—	6,6	—	—	9631	—
33	27,27	—	6,8	—	16	9618	—
34	28,13	—	7,0	16	—	9605	—
35	28,99	23,50	7,2	—	—	9592	0,9595
36	29,86	—	7,5	—	—	9579	—
37	30,74	—	7,7	—	—	9565	—
38	31,62	—	8,0	—	17	9550	—
39	32,50	—	8,3	17	—	9535	—
40	33,39	27,95	8,6	—	—	9519	0,9523
41	34,28	—	8,9	—	—	9503	—
42	35,18	—	9,2	—	18	9487	—
43	36,08	—	9,5	18	—	9470	—
44	36,99	—	9,8	—	—	9452	—
45	37,90	28,20	10,2	—	—	9435	0,9440
46	38,82	—	10,5	19	19	9417	—
47	39,74	—	10,9	—	—	9399	—
48	40,66	—	11,2	—	—	9381	—
49	41,59	—	11,6	—	—	9362	—
50	42,52	36,46	11,9	20	20	9343	0,9348
51	43,47	—	12,3	—	—	9323	—
52	44,42	—	12,7	—	—	9303	—
53	45,36	—	13,1	21	—	9283	—
54	46,32	—	13,5	—	21	9262	—
55	47,29	41,00	13,9	—	—	9242	0,9248
56	48,26	—	14,3	22	—	9221	—
57	49,23	—	14,8	—	22	9200	—
58	50,21	—	15,2	23	—	9178	—
59	51,20	—	15,6	—	—	9156	—
60	52,20	45,95	16,1	—	23	9134	0,9141
61	53,20	—	16,5	24	—	9112	—
62	54,21	—	17,0	—	—	9090	—
63	55,21	—	17,5	25	24	9067	—
64	56,22	—	18,0	—	—	9044	—
65	57,24	51,40	18,4	—	25	9021	0,9027
66	59,27	—	18,9	26	—	8997	—
67	59,32	—	19,4	—	—	8973	—
68	60,38	—	20,0	27	26	8949	—
69	61,42	—	20,5	—	—	8925	—

Volum-procente nach *Tralles*	Gewichts-procente	Sogen. Gewichts-procente nach *Richter*	Aräometer von *Beck* Grade	*Beaumé* Grade	*Cartier* Grade	Specifisches Gewicht nach *Brix*	*Gay-Lussac*
70	62,50	57,12	21,0	28	27	0,8900	0,8907
71	63,58	—	21,5	—	—	8875	—
72	64,66	—	22,1	—	—	8850	—
73	65,74	—	22,6	29	28	8824	—
74	66,83	—	23,2	—	—	8799	—
75	67,93	62,97	23,8	30	29	8773	0,8799
76	69,05	—	24,4	—	—	8747	—
77	70,18	—	25,0	31	30	8720	—
78	71,31	—	25,6	—	—	8693	—
79	72,45	—	26,2	32	—	8664	—
80	73,59	69,20	26,8	32	31	8639	0,8645
81	74,74	—	27,4	33	—	8611	—
82	75,91	—	28,0	34	32	8583	—
83	77,09	—	28,7	—	—	8555	—
84	78,29	—	29,4	35	33	8526	—
85	79,50	75,35	30,1	—	—	8496	0,8502
86	80,71	—	30,8	36	34	8466	—
87	81,94	—	31,5	37	35	8436	—
88	83,19	—	32,2	—	—	8395	—
89	84,46	—	33,0	38	36	8373	—
90	85,75	81,86	33,8	—	—	8340	0,8346
91	87,09	—	34,7	39	37	8296	—
92	88,37	—	35,5	40	38	8272	—
93	89,71	—	36,4	41	—	8237	—
94	91,07	—	37,3	—	39	8201	—
95	92,46	89,34	38,2	42	40	8164	0,8168
96	93,89	—	39,2	43	—	8125	—
97	95,34	—	40,3	44	41	8084	—
98	96,84	—	41,5	45	42	8041	—
99	98,39	—	42,7	46	43	7995	—
100	100,00	100,00	43,9	47	—	7946	0,7949

XXXIV. Die Milchwaage von *Dörffel*.

Es entspricht an diesem Instrumente	den	Saccharimeter-graden	oder	spec. Gewicht
11°	-	5,0°	-	1,0204
12	-	5,6	-	1,0224
13	-	6,1	-	1,0244
14	-	6,6	-	1,0264
15	-	7,1	-	1,0285
16	-	7,6	-	1,0306
17	-	8,1	-	1,0326
18	-	8,6	-	1,0347

XXXV. Tabelle über Temperatur, Spannkraft und Dichtigkeit des Wasserdampfes.

Elasticität des Dampfes in Atmosphären ausgedrückt	Quecksilberhöhe, welche diese Elasticität misst in Millimetern	Temperatur des Dampfes in Centigraden	Volum eines Kilogrm. Dampf in Liter	Gewicht von 1 Cubikmeter Dampf in Kilogrm.	Druck des Dampfes auf 1 □ cm in Kilogrm.
0,125	95	51,45	11800,00	0,085	0,129
0,25	190	66,00	6198,38	0,161	0,258
0,50	380	82,00	3229,36	0,310	0,516
0,75	570	92,00	2217,20	0,451	0,774
1,00	760	100,00	1700,00	0,588	1,033
1,25	950	106,60	1384,36	0,722	1,292
1,50	1140	112,40	1171,59	0,854	1,549
1,75	1330	117,10	1016,66	0,984	1,808
2,00	1520	121,50	899,94	1,111	2,066
2,25	1710	125,50	808,00	1,238	2,324
2,50	1900	128,85	733,45	1,363	2,582
2,75	2090	132,15	672,36	1,487	2,841
3,00	2280	135,00	620,74	1,611	3,099
3,25	2470	137,70	576,83	1,734	3,357
3,50	2660	140,35	539,10	1,855	3,615
3,75	2850	142,70	506,15	1,972	3,873
4,00	3040	144,95	477,05	2,096	4,132
4,25	3230	146,76	450,96	2,217	4,390
4,50	3420	149,15	428,36	2,334	4,648
4,75	3610	151,15	406,76	2,457	4,907
5,00	3800	153,30	389,38	2,568	5,165
5,50	4180	156,70	356,86	2,802	5,681
6,00	4560	160,00	329,65	3,033	6,198
6,50	4940	163,25	306,62	3,261	6,714
7,00	5320	166,45	286,70	3,488	7,231
7,50	5700	169,40	269,52	3,710	7,747
8	6080	172,10	254,27	3,934	8,264
9	6840	177,40	228,72	4,373	9,297
10	7600	181,00	207,98	4,808	10,330
11	8360	186,05	190,79	5,241	11,363
12	9120	190,00	176,44	5,668	12,396
13	9880	193,70	164,18	6,091	13,429
14	10640	197,19	153,66	6,508	14,462
15	11400	200,48	144,39	6,925	15,495
16	12160	203,60	136,27	7,338	16,528
17	12920	206,57	129,06	7,748	17,561
18	13680	209,40	122,62	8,155	18,594
19	14440	212,10	116,80	8,561	19,627
20	15200	214,70	111,58	8,962	20,660
25	19000	226,30	91,421	10,938	26,825
30	22800	236,20	77,714	12,870	30,990
35	26600	244,85	67,760	14,758	36,155
40	30400	252,55	60,181	16,616	41,320
50	38000	265,89	49,381	20,250	51,650

XXXVI. Tabelle über die Spannkraft des Wasserdampfes von 0^0 bis 35^0 C. nach *Regnault*.

Grade Cels.	Spannkraft in mm	Grade Cels.	Spannkraft in mm	Grade Cels.	Spannkraft in mm	Grade Cels.	Spannkraft in mm
0,0	4,600	9,0	8,574	18,0	15,357	27,0	26,505
0,5	4,767	9,5	8,865	18,5	15,845	27,5	27,294
1,0	4,940	10,0	9,165	19,0	16,346	28,0	28,101
1,5	5,118	10,5	9,474	19,5	16,861	28,5	28,931
2,0	5,302	11,0	9,792	20,0	17,391	29,0	29,782
2,5	5,491	11,5	10,120	20,5	17,935	29,5	30,654
3,0	5,687	12,0	10,457	21,0	18,495	30,0	31,548
3,5	5,889	12,5	10,804	21,5	19,069	30,5	32,463
4,0	6,097	13,0	11,162	22,0	19,659	31,0	33,405
4,5	6,313	13,5	11,530	22,5	20,265	31,5	34,368
5,0	6,534	14,0	11,908	23,0	20,888	32,0	35,359
5,5	6,763	14,5	12,298	23,5	21,528	32,5	36,370
6,0	6,998	15,0	12,699	24,0	22,184	33,0	37,410
6,5	7,242	15,5	13,112	24,5	22,858	33,5	38,473
7,0	7,492	16,0	13,536	25,0	23,550	34,0	39,565
7,5	7,751	16,5	13,972	25,5	24,261	34,5	40,680
8,0	8,017	17,0	14,421	26,0	24,988	35,0	41,827
8,5	8,291	17,5	14,882	26,5	25,738		

XXXVII. Tabelle zur Reduction von Wasserdruck auf Quecksilberdruck nach *Bunsen*.

Wasserdruck in mm	Quecksilberdruck in mm	Wasserdruck in mm	Quecksilberdruck in mm	Wasserdruck in mm	Quecksilberdruck in mm
1	0,07	25	1,84	85	6,27
2	0,15	30	2,21	90	6,64
3	0,22	35	2,58	100	7,38
4	0,30	40	2,95	200	14,76
5	0,37	45	3,32	300	22,14
6	0,44	50	3,69	400	29,52
7	0,52	55	4,06	500	36,90
8	0,59	60	4,43	600	44,28
9	0,66	65	4,80	700	51,66
10	0,74	70	5,17	800	59,04
15	1,12	75	5,54	900	66,42
20	1,48	80	5,90	1000	73,80

Zweiter Anhang.

Uebersichtstafeln über Vergleichungen von früher gebräuchlichen Gewichten, Maassen und die im Buche vorkommenden Mischungsgewichte.

I. Vergleichung von Gewichten verschiedener Länder.

Preussen Pfund	Sachsen Pfund	Oesterreich und Bayern Pfund	Braunschweig u. Württemberg Pfund	Hannover Pfund	Deutsch. Zollpfd. Schweiz, Baden u. Hessen-Darmst.	Kurhessen Pfund	Altenburg Pfund	Frankreich Kilogr.	England Pfund av. d. p.
1	1,0002	0,8352	1,0007	0,9553	0,9582	0,9661	1,0050	0,4677	1,031
0,9998	1	0,8350	1,0005	0,9551	0,9350	0,9659	1,0024	0,4674	1,0307
1,1974	1,1976	1	1,1198	1,1440	1,0170	1,1570	1,2003	0,5600	1,234
0,9993	0,9996	0,8346	1	0,9547	0,9346	0,9654	1,0023	0,4673	1,0301
1,0567	1,0470	0,8742	1,0475	1	0,9790	1,0112	1,0495	0,4896	1,0786
1,0692	1,0695	0,8930	1,0700	1,0125	1	1,0330	1,0720	0,5000	1,0378
1,0350	1,0354	0,8663	1,0355	0,9686	0,9681	1	1,0735	0,4841	1,0668
0,9974	0,9977	0,8330	0,9981	0,9529	0,9328	0,9636	1	0,4665	1,0258
2,1380	2,1390	0,7860	2,1400	2,0430	2,000	2,0660	2,1440	1	2,205
0,970	0,970	0,810	0,971	0,926	0,907	0,936	0,972	0,454	1

II. Vergleichung von Flüssigkeitsmaassen verschiedener Länder.

Frankreich Litre	England Gallon	Preussen Quart	Bayern Maasskanne	Hannover Stübchen	Sachsen Dresd. Kanne	Braunschweig Quartier	Württemberg Hellaichenmaass	Baden, Schweiz Maass	Schweden Kanne	Oesterreich Maass	Russland Stoof
1	0,22010	0,87334	0,93543	0,25681	1,06777	1,06741	0,54435	0,66667	0,38209	0,70665	0,81379
4,54346	1	3,96798	4,25009	1,16680	4,85134	4,84975	2,47324	3,02897	1,73601	3,21063	3,69699
1,14503	0,25202	1	1,07110	0,29405	1,22262	1,22222	0,62330	0,76335	0,43750	0,80913	0,93171
1,06903	0,23529	0,93362	1	0,27453	1,14147	1,14109	0,58193	0,71268	0,40846	0,75543	0,86986
3,89396	0,85705	3,40074	3,64453	1	4,15783	4,15646	2,11969	2,59597	1,48784	2,73166	4,16849
0,93654	0,20613	0,81791	0,87606	0,24051	1	0,99967	0,50981	0,62436	0,35784	0,66180	0,76205
0,93684	0,20620	0,81818	0,87635	0,24059	1,00033	1	0,50997	0,62456	0,35796	0,66202	0,76230
1,83705	0,40433	1,60436	1,71843	0,47177	1,96153	1,96089	1	1,22470	0,70192	1,29815	1,49479
1,50000	0,33015	1,31001	1,40315	0,38521	1,60165	1,60112	0,81653	1	0,57313	1,05997	1,22054
2,61719	0,57603	2,28569	2,44820	0,67212	2,79454	2,79362	1,42467	1,74479	1	1,84943	2,12959
1,41513	0,31147	1,23589	1,32376	0,36342	1,51104	1,51053	0,77033	0,94342	0,54051	1	1,15148
1,22896	0.27049	1,07300	1,14961	0,31561	1,31224	1,31181	0,66890	0,81931	0,46957	0,86844	1

III. Vergleichung des Medicinalgewichtes verschiedener Länder mit dem französischen Gewichte.

Man hat in einigen deutschen Staaten das preussische Medicinalgewicht angenommen. Einige andere, z. B. Bayern, haben ihr eigenes Medicinalgewicht; andere Länder haben gewöhnlich das sogenannte Nürnberger Medicinalgewicht. Es hat überall die gleiche Eintheilung, nämlich

Pfund	Unze	Drachme	Scrupel	Gran
1	12	96	288	5760
	1	8	24	490
		1	3	60
			1	20

und stammt zwar urspünglich von den Römern her, wird aber in den neuesten Zeiten meistens das Nürnberger Silbergewicht genannt, indem es von Nürnberg aus am meisten verbreitet wurde, und sich erweislich daselbst seit drei Jahrhunderten unveränderlich erhalten hat. Wie schwer das eigentliche Nürnberger Medicinalgewicht sei, ist vielfach untersucht worden. Hier folgend ist von den hauptsächlichsten Staaten der Werth des Pfundes in Grammen angegeben, und die Abweichung derselben von dem echten Nürnberger oder dem eigentlichen Medicinalgewichte hinzugefügt.

	Gramm	Untersch.
Eigentl. Medicinalgewicht nach *Hauschild*	337,85400	+ 0,00000
Dasselbe nach *Eytelwein*	357,56686	— 0,28714
Englisches Troygewicht	373,23400	+ 15,38000
Französisches von 12 Unzen	375,00000	+ 17,14600
Wiener	420,00890	+ 62,15490
Preussisches	350,78360	— 7,07040
Schwedisches	425,01040	+ 67,15646
Dänisches und Norwegisches	357,66878	— 0,18522
Russisches	357,84300	— 0,01100
Niederländisches	375,00000	+ 17,14600
Württembergisches	357,64700	+ 0,20700
Bayerisches	360,00000	+ 2,10640
Grossh. Hessisches	357,85400	+ 0,00000

Zur Reduction der Unze, Drachme etc. in Gramm ist nur die jedesmalige Grammzahl eines Medicinalpfundes mit 12 oder 96 etc. zu dividiren. Z. B. eine bayerische Unze $= \frac{360}{12} = 30$ Grm.

Umgekehrt: um zu finden, wie viel Gran irgend eines Medicinalpfundes auf 1 Grm. gehen, hat man die Zahl 5760 mit der Grammzahl zu dividiren, z. B. ein Gramm hat wie viel bayerische Gran?

$$= \frac{5760}{360} = 16 \text{ Gran.}$$

Atom-Gewichts-Tabelle der Grundstoffe.

Namen der Elemente	Symbole	Atomgewichte	Alte Aequivalentzahlen	Namen der Elemente	Symbole	Atomgewichte	Alte Aequivalentzahlen
Aluminium	Al	27,5	13,75	**Nickel**	Ni	59	29,5
Antimon	Sb	122	122	Niobium	Nb	94	
Arsen	As	75	75	Osmium	Os	199,2	99,6
Baryum	Ba	137	68,5	Palladium	Pd	106,5	53,2
Beryllium	Be	14	7	**Phosphor**	P	31	31
Blei	Pb	207	103,5	**Platin**	Pt	197	98,5
Bor	B	11	11	**Quecksilber**	Hg	200	100
Brom	Br	80	80	Rhodium	Rh	104,4	52,2
Cadmium	Cd	112	56	Rubidium	Rb	85,4	85,4
Caesium	Cs	133	133	Ruthenium	Ru	104,4	52,2
Calcium	Ca	40	20	**Sauerstoff**	O	16	8
Cerium	Ce	92	46	**Schwefel**	S	32	16
Chlor	Cl	35,46	35,46	Selen	Se	79,5	39,5
Chrom	Cr	52,48	26,24	**Silber**	Ag	108	108
Didym	Di	96	48	**Silicium**	Si	28	14
Eisen	Fe	56	28	**Stickstoff**	N	14	14
Erbium	Er	112,6	56,3	**Strontium**	Sr	87,5	43,75
Fluor	Fl	19	19	Tantal	Ta	182	182
Gold	Au	196,6	196,6	Tellur	Te	128	64
Indium	In	71,8	35,9	Thallium	Tl	204	204
Iod	I	126,85	127	Thorium	Th	231	115,5
Iridium *)	Ir	198	98,6	Titan	Ti	50	25
Kalium	K	39,1	39,1	**Uran**	U	120	60
Kobalt	Co	59	29,5	Vanadium	V	51,3	68,5
Kohlenstoff	C	12	6	**Wasserstoff**	H	1	1
Kupfer	Cu	63,4	31,7	**Wismuth**	Bi	208	208
Lanthan	La	92,8	46,4	**Wolfram**	W	184	92
Lithium	Li	7,02	7	Yttrium	Y	61,7	34
Magnesium	Mg	24	12	**Zink**	Zn	65	32,5
Mangan	Mn	55	27,5	**Zinn**	Sn	118	59
Molybdän	Mo	96	48	Zirkonium	Zr	89,6	45
Natrium	Na	23	23				

*) Nach *Seubert* 192,74.

Sachregister.

